Koordination:

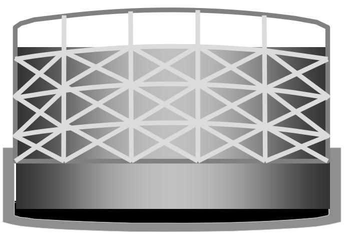
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

Leitfaden

Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölaltlasten

KORA-Themenverbund 2

Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, (Holz-)Imprägnierung



Oktober 2008

GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium für Bildung und Forschung

Leitfaden

„Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölaltlasten“

Themenverbund 2

„Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, (Holz-)Imprägnierung“

im

BMBF-Förderschwerpunkt „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden“ (KORA)

http://www.natural-attenuation.de

Redaktion und Kontakt:
Dr. Peter Börke/Dr. Norbert Hüsers
Technische Universität Dresden
Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten
Pratzschwitzer Str. 15, 01796 Pirna
E-Mail: norbert.huesers@tu-dresden.de

Bibliographische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb

Prof. Dr. P. Werner
Dr. P. Börke
Dr. N. Hüsers

Technische Universität Dresden
Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten
Pratzschwitzer Str. 15
01796 Pirna

Beiträge zu Abfallwirtschaft / Altlasten

Schriftenreihe des Instituts für Abfallwirtschaft und Altlasten
Technische Universität Dresden
Band 58

Der Förderschwerpunkt KORA wird vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert.
Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.
Der Leitfaden ist nicht für den gewerblichen Vertrieb bestimmt.

ISBN 978-3-934253-50-6
2008

Impressum

Wissenschaftliche Leitung und Koordination:

Prof. Dr. Peter Werner, Technische Universität Dresden

Beteiligte Autoren (in alphabetischer Reihenfolge):

Anne Berghoff, Hochschule Bremen
Anja Berning, Wessling Beratende Ingenieure, Altenberge
Jens Blotevogel, Arcadis Darmstadt GmbH
Dr. Peter Börke, Technische Universität Dresden
Prof. Dr. Andreas Dahmke, Christian-Albrechts-Universität Kiel
Dr. Paul Eckert, Stadtwerke Düsseldorf AG
Vera Eisenberg, Ruhr-Universität Bochum
Prof. Dr. Peter Grathwohl, Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Dr. Christian Griebler, Helmholtz Zentrum München
Thomas Haslwimmer , Universität Stuttgart
Dr. Thomas Held, Arcadis Darmstadt GmbH
Maria Herold, Universität Göttingen
Götz Hornbruch, Christian-Albrechts-Universität Kiel
Prof. Dr. Juliane Hollender, Eawag Dübendorf, Schweiz
Dr. Norbert Hüsers, Technische Universität Dresden
Dr. Hans-Peter Koschitzky, Universität Stuttgart
Dr. Carsten Leibenath, Umweltbüro Vogtland GmbH Dresden/Weischlitz
Berit Limburg, Universität Stuttgart
Prof. Dr. Bernd Mahro, Hochschule Bremen
Achim Möller, Landesentwicklungsgesellschaft Nordrhein-Westfalen
Prof. Dr.-Ing. Thomas Ptak, Georg-August-Universität Göttingen
Dr. Anne-Kirsten Reineke, RWTH Aachen
Lars Richters, Stadtwerke Düsseldorf AG
Anne Sagner, Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe
Dr. Dirk Schäfer, Christian-Albrechts-Universität Kiel
Dr. Ulrike Schulte, Ruhr-Universität Bochum
Dr. Andreas Tiehm, Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe
Oliver Trötschler, Universität Stuttgart
Dr. Thomas Wendel, Universität Tübingen
Christoph Wortmann, Wessling Beratende Ingenieure, Altenberge
Dr. Frank Wisotzky, Ruhr-Universität Bochum

Redaktion

Dr. Peter Börke, Technische Universität Dresden
Dr. Norbert Hüsers, Technische Universität Dresden

Herzlichen Dank an viele weitere Kolleginnen und Kollegen für Unterstützung und Review.

Dieses Projekt wurde im Rahmen des Förderschwerpunktes „KORA“ vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert, Förderkennzeichen: 02WN0301.

Vorwort

Natürlicherweise im Untergrund ablaufende Abbau- und Rückhalteprozesse können die Ausbreitung von Schadstoffen in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone verlangsamen und unter günstigen Bedingungen zu einem Rückgang der Belastung und der Schadstofffahne führen. Die Länderarbeitsgemeinschaft Boden (LABO) hat dafür im Jahre 2005 den Begriff der „natürlichen Schadstoffminderung“, angelehnt an den von der U.S. EPA geprägten Begriff „Natural Attenuation“ in Deutschland, eingeführt. Der Themenverbund 2 (TV 2) im BMBF-Förderschwerpunkt KORA (Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden) befasste sich mit der natürlichen Schadstoffminderung bei Standorten, die eine Belastung des Untergrundes mit Teerölen aufweisen. Als wesentliche Schadstoffgruppen bei diesen Standorten sind die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie die für die Altlastenbehandlung insgesamt neuartige Stoffgruppe der Stickstoff-(N), Schwefel-(S) und Sauerstoff-(O) Heterozyklen (NSO-HET) zu nennen. Weitere branchentypische Schadstoffe sind Monoaromaten (BTEX), Phenole und Mineralölkohlenwasserstoffe.

Das Projekt „Koordinierung des Themenverbundes 2“ wurde vom Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der Technischen Universität Dresden (IAA) in den Jahren 2003 bis 2008 durchgeführt und innerhalb des KORA-Themenverbundes durch das BMBF finanziert. Aufgabe des Vorhabens war neben der Koordinierung der Forschungsarbeiten die Zusammenführung der Ergebnisse in einem Leitfaden unter Berücksichtigung des Standes von Wissenschaft und Technik.

Zur Bearbeitung der o.g. Aufgabenstellung sind im TV 2 vier Referenzstandorte integriert. Es handelt sich hierbei um zwei Gaswerke (Düsseldorf-Flingern und Stuttgart, „Testfeld Süd“), ein ehemaliges Kokereigelände in Castrop-Rauxel und ein Holzimprägnierwerk bei Riesa in Sachsen. Diese repräsentieren somit für Deutschland relevante teerölkontaminierte Standorte. Jedes Objekt weist zudem ein standortspezifisches Schadstoffmuster mit unterschiedlichen Milieuverhältnissen auf.

Ergänzt wurde der TV 2 durch drei standortunabhängige Projekte, die sich mit der Bewertung der NSO-HET und der Erstellung einer Prioritätenliste für diese Stoffgruppe, mit PAK und NSO-HET-Umsetzungsprodukten (Metaboliten) sowie mit der Entwicklung einer standardisierten Mikrokosmentechnik zur Bewertung von kontrolliertem Rückhalt und Abbau bei PAK befassten.

Hinweise zur Struktur dieses Leitfadens

Dieser Leitfaden ist in vier Teile (A bis D) gegliedert und wird durch einen Anhang (Teil E) ergänzt.

Der **Teil A** beschäftigt sich mit den technisch-wissenschaftlichen Grundlagen zu natürlichen Schadstoffminderungsprozessen bei Teerölaltlasten und Teerölgrundwasserschäden. Nach der Einleitung (Kapitel A1) geht der Teil A2 vorwiegend auf die Branchen- und Schadstoff-charakteristik ein. Das Kapitel A3 widmet sich anschließend den Teerölinhaltsstoffen, die im Sinne des Gewässerschutzes als prioritär einzustufen sind und denen im Rahmen von MNA-Konzepten auch besondere Beachtung geschenkt werden muss. Daher wurden hier auch aktuelle Erkenntnisse zur Toxizität dieser Stoffe aufgenommen. Der Teil A4 beschreibt dann ausschließlich die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse selbst und den aktuellen Kenntnisstand dazu.

Teil B behandelt die Empfehlungen zur Einzelfallbearbeitung. Im Teil B1 werden einige Besonderheiten von Teerölgrundwasserverunreinigungen gegenüber anderen Schadstoffen wie z.B. CKW dargestellt. Teil B2 stellt die branchenspezifische Herangehensweise und die Einordnung von MNA in die Bearbeitung von Teerölaltlasten, aufbauend auf dem LABO-Positionspapier und den KORA-Handlungsempfehlungen dar. Zudem wird der Einsteig in den sich daran anschließenden Methodenteil B3 erleichtert. Dieser Teil gibt eine Übersicht über die rezenten Untersuchungs- und Bewertungsmethoden für MNA an Teerölaltlasten. Im Anhang werden ausgewählte, im Rahmen des KORA-Förderschwerpunktes und auf den Standorten des Themenverbundes angewendete Methoden vorgestellt. An zwei Standorten des Themenverbundes 2 wurden ENA-Maßnahmen im Feld getestet. Diese Verfahren sind im Teil B4 dargestellt.

Der **Teil C** enthält eine zusammenfassende Darstellung der vier folgenden Referenzstand-orte im Themenverbund 2:

- Ehemaliges Gaswerk Düsseldorf (KORA-Projekt 2.2),
- Ehemalige Kokerei Castrop-Rauxel (KORA-Projekt 2.3),
- Ehemaliges Gaswerk ”Testfeld Süd” (KORA-Projekt 2.4) und
- Holzimprägnierwerk Wülknitz (KORA-Projekt 2.5).

Die wesentlichen Ergebnisse des Leitfadens sind im **Teil D** zusammenfassend dargestellt. Dem folgt noch der sehr umfangreiche Anhang (**Teil E**). Dort befinden sich detaillierte Informationen zu bestimmten Themen und Fragestellungen, die aus Platzgründen und zur Gewährleistung der Übersichtlichkeit im eigentlichen Hauptteil keinen Platz gefunden haben. Dies betrifft u.a. die ausführliche Beschreibung zu den Abbauwegen der Teerölinhaltsstoffe und Informationen zu einzelnen Methoden sowie Standardarbeitsanweisungen. Auf diesen Anhang wird verwiesen, wenn eine intensivere Beschäftigung mit einzelnen Themen erforderlich ist. Im Text finden sich an entsprechenden Stellen auch Verweise auf die einzelnen Kapitel im Anhang.

In der beiliegenden CD sind neben diesem Leitfaden die Schlussberichte aller Projekte im TV 2 abrufbar. Ferner finden sich dort die KORA-Handlungsempfehlungen mit der Methodensammlung sowie das Standortkompendium, die Übersicht zu den Mikrobio-logischen NA-Untersuchungsmethoden und der Abschlussbericht zur rechtlichen Bewertung der Natürlichen Schadstoffminderungsprozesse. Ebenfalls bereit liegt eine Datenbank mit den physikalisch-chemischen und toxikologischen Daten sowie weiteren Informationen zur Stoffgruppe der NSO-HET. Alle KORA-Produkte sind auch auf der Internetseite www.natural-attenuation.de verfügbar.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungen

Abbildungen

Tabellen

Abkürzungen

AFCEE	Air Force Center for Engineering and the Environment
AKW	aromatische Kohlenwasserstoffe
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BE	Bilanzebene
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole
CAS	Chemical Abstracts Service
CES	Cost Effective Sampling
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
Corg	organischer Kohlenwasserstoff
CPT	Drucksonde mit Messung des Spitzenwiderstands und der lokalen Mantelreibung (Cone Penetration Test)
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DIC	Dissolved inorganic carbon: Gelöster anorganischer Kohlenstoff
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquids, nicht wässrige Flüssigphase mit einer Dichte > Wasser
DOC	Dissolved organic carbon: Gelöster organischer Kohlenstoff
DU	Detailuntersuchung
EA	Elektronenakzeptor
ELF	elektrische Leitfähigkeit
ENA	Enhanced Natural Attenuation
FH-DGG	Fachgruppe Hydrogeologie der Deutschen Geologischen Gesellschaft
FuE-Vorhaben	Forschung- und Entwicklungsvorhaben
GC-MS	Gaschromatografie-Massenspektroskopie
GFS	Geringfügigkeitsschwellen
GKZ	Gesamtkeimzahl
GOK	Geländeoberkante
GW	Grundwasser
GWL	Grundwasserleiter
GWM	Grundwassermessstelle
GZB	Grundwasserzirkulationsbrunnen
HDPE	High Density Polyethylen
IAA	Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der Technischen Universität Dresden

IPV	Immissionspumpversuch
ISO	Internationale Organisation für Normung
ITT	Interfacial tracer test
KMS	KORA Methodensammlung
KORA	BMBF-Förderschwerpunkt „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden"
$KS_{4,3}$	Säurekapazität
KMS	KORA-Methodensammlung
KW	Kohlenwasserstoffe
KW-IR	Kohlenwasserstoffindex ermittelt mittels Infrarotspektroskopie (DIN 38409 H18) Verfahren nicht mehr Stand der Technik
LABO	Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LAWA	Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LfU	Landesanstalt für Umweltschutz
LfUG	Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie
LIF	laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (laser induced fluorescences)
LNAPL	Light Non-Aqueous Phase Liquids, nicht wässrige Flüssigphase mit einer Dichte < Wasser
LUA NRW	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
MBF-Abbau	Methylbenzofuran-Abbau
MGP	manufactured gas plant, Stadtgaswerk
MK_{OC}	Monod-Konzentrationen
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MNA	monitored natural attenuation, Überwachung natürlicher Schadstoffminderungs-prozesse
MP	Mittelpegel
MPN	Most Probable Number
MPS-D-Sonde	Multiparameter-Sonde
MTT	3-[4,5-Dimethyldiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazoliumbromid
NA	Natural Attenuation, natürliche Schadstoffminderungsprozesse
NAPL	Non-Aqueous Phase Liquids, nicht wässrige Flüssigphase
neR	nicht-extrahierbare Rückstände
NLfB	Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung
NSO-HET	NSO-Heterozyklen, Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoffheterozyklen
ORC	Oxygen Release Compounds
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PITT	Partition interwell tracer test
PTT	Partitioning tracer test

ROST	Rapid optical screening tool, beruht auf dem Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (LIF)
PVC	Polyvinylchlorid
SOP	Standardarbeitsanweisung (sample operation procedure)
SPE	Festphasen-Extraktion (solid phase extraction)
SWD-AG	Stadtwerke Düsseldorf AG
TEAP	Terminal Electron Accepting Process
TFS	Testfeld Süd
TIC	Total Ion Chromatogram bzw. Total Inorganic Carbon
TOC	Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (total organic carbon)
TP	Teilprojekt
TV	Themenverbund
UIS	Umweltinformationssysteme
UP	Unterpegel
U.S. EPA	Unites States Environmental Protection Agency
WDNR	Wisconsin Department of Natural Resources

Einheiten und Symbole

c	Schadstoffkonzentration
c_{AV}	Mittlere Konzentration (avarage concentration)
Emax	Emissionsgrenzwert
H	Höhe
Kd	Verteilungskoeffizient
k_f	Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]
Koc	Auf den Organikgehalt im Boden bezogener Oktanol-organischer Kohlenstoff-Verteilungskoeffizient
Kow	Auf den Wassergehalt im Boden bezogener Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
l	Länge
m	Archie’s Law Exponent
R	Retardationsfaktor
S_i	Löslichkeit der Substanz i in Wasser
t	Zeit
v_a	Abstandsgeschwindigkeit
ρ	Dichte
δ	Isotopenfraktionierungskoeffizient

Teil A: Grundlagen

Teil A: Grundlagen

A1 Einführung

A1.1 Einleitung

Ehemalige Gaswerke, insbesondere Stadtgaswerke, die mit der Einführung des Energieträgers Erdgas Ende der 70er Jahre (alte Bundesländer) bzw. in den 90er Jahren (neue Bundesländer) weitgehend außer Betrieb gegangen sind, verursachen auch heute noch teils erhebliche Umweltprobleme durch Teeröle. Gaswerksstandorte blicken auf eine bis zu 150-jährige Produktions- und damit Kontaminationsgeschichte zurück. Oft sind auf derartigen Standorten in den 80-er und 90-er Jahren des 20. Jahrhunderts bereits oberflächennahe Sanierungsmaßnahmen, auch in Verbindung mit Bau- oder sonstigen Bodenaushubmaßnahmen, durchgeführt worden, um eine schnelle Wiedernutzbarmachung der Standorte bzw. die Überführung in den Immobilienkreislauf zu ermöglichen. In vielen Fällen verursachen jedoch verbliebene Grundwasserkontaminationen einen weiteren, nicht unerheblichen Teil der Probleme, z.B. durch Trink- und Brauchwassernutzungsbeeinträchtigungen. In den USA wird die Anzahl der Stadtgaswerke (MGP's - manufactured gas plants) mit verbliebenen Grundwasserschäden auf ca. 2000 geschätzt (Landmeyer et al., 1998). In Deutschland sind nach einer Umfrage bei den Landesumweltämtern ca. 1400 Gaswerks- und Kokereistandorte[1] erfasst, von denen ca. 60 % untersucht und ca. 20 % als saniert gelten (LUA Nordrhein-Westfalen, 2003), wobei davon auszugehen ist, dass hierbei vorwiegend Bodensanierungsmaßnahmen erfasst wurden. Bei Gaswerksstandorten handelt es sich um einen Industriezweig, bei dem Teer und Teeröle ein Neben- und Abfallprodukt darstellten. Teer und im besonderen Teeröle finden auch, neben anderen Stoffen, bei der Holzimprägnierung Verwendung. Dieser Industriezweig stellt daher aufgrund ehemaliger so genannter „Schwellentränkanstalten", vor allem der Deutschen Reichsbahn bzw. der Deutschen Bahn, ein weiteres Altlastenproblem dar.

A1.2 Der BMBF-Förderschwerpunkt KORA

Die im Rahmen dieses Leitfadens durchgeführten Arbeiten zur Wirksamkeit der NA-Prozesse an teerölbelastete Standorte waren eingebunden in den BMBF-Förderschwerpunkt KORA (Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden).

Ziel des Förderschwerpunktes KORA war es, zu prüfen, ob und unter welchen Bedingungen natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse bei der Gefahrenermittlung, Gefahrenbeurteilung und Gefahrenabwehr im Zuge der Altlastenbearbeitung berücksichtigt werden können. Im Rahmen der Projekte von KORA sollten Methoden und Verfahren zum Nachweis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse entwickelt und dem Vollzug Werkzeuge zur Bewertung bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden zur Verfügung gestellt werden.

In den Förderschwerpunkt waren 74 Einzelvorhaben eingebunden; die Untersuchungen wurden auf 24 Standorten durchgeführt (Tabelle 1). Die Vorhaben waren in 8 Themenverbünden (TV) zusammengefasst. In den Themenverbünden TV 1 - 6 sind branchen- bzw. standortspezifische Aspekte bearbeitet worden. Die Themenverbünde TV 7 und TV 8

---

[1] inklusive der Zechen- und Hüttenkokereien

befassten sich mit den interdisziplinären Fragestellungen Modellierung bzw. Recht, Ökonomie und Fragen der Akzeptanz.

Der Förderschwerpunkt KORA wurde durch das BMBF über einen Förderzeitraum von 2002 - 2008 mit einem Fördervolumen von ca. 26,4 Mio. € unterstützt. Zuzüglich der Eigen- und Drittmittel wurden insgesamt ca. 32,7 Mio. € für die FuE-Arbeiten zur Verfügung gestellt.

Ein Lenkungsausschuss von Experten aus Bundes- und Landesbehörden, Fachverbänden und der Industrie begleitete die KORA-Projekte, um einen hohen Praxisbezug sicher zu stellen.

Tabelle 1: Übersicht über die Themenverbünde des Förderschwerpunktes KORA

TV	Titel	Schadstoffe	Untersuchte Standorte
TV 1	Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/ Mineralöl	MKW, BTEX, MTBE	5
TV 2	Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung	PAK, Teeröle, Heterozyklen	4
TV 3	Chemische Industrie	LCKW, BTEX	6
TV 4	Deponien, Altablagerungen	Deponiebürtige Schadstoffe	4 + 2 [1]
TV 5	Rüstungsaltlasten	Nitroaromaten, STV	3
TV 6	Sedimente, Bergbau	Schwermetalle, Pestizide	2 + 1 [1]
TV 7	Modellierung und Prognose	–	–
TV 8	Rechtliche und ökonomische Aspekte, öffentliche und behördliche Akzeptanz	–	–

1 weitere Standorte im Rahmen assoziierter Projekte

Die Ergebnisse des Förderschwerpunktes werden in Form von Leitfäden und Handlungsempfehlungen sowohl Planern als auch Behörden zur Verfügung gestellt. Dabei bieten die Leitfäden jeweils branchenspezifische Hilfestellungen und Standortbeispiele für die Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse in der Sanierungspraxis.

Als Ergänzung der Leitfäden enthalten die KORA-Handlungsempfehlungen die rechtlichen Rahmenbedingungen, die Grundlagen der ökonomischen Bewertung und Akzeptanzkriterien für die Umsetzung von MNA-Konzepten. Im Mittelpunkt der Handlungsempfehlungen steht das Prinzip einer vierstufigen Vorgehensweise zur Umsetzung von MNA in den Bereichen Erkundung und Monitoring, Untersuchung der NA-Prozesse sowie Modellierung und Prognose. Dieses stufenweise Vorgehen ist an das Positionspapier der LABO (Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) „Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung“ (LABO, 2005) angelehnt und wird in den Leitfäden konkretisiert.

Die Methodensammlung im Anhang der Handlungsempfehlungen ist eine weitere Verbindung zwischen Leitfäden und Handlungsempfehlungen. Hier werden Untersuchungsmethoden systematisiert dargestellt, die an den Standorten zum Teil erstmalig eingesetzt worden sind.

Die Querverweise zu den verschiedenen KORA-Produkten erfolgen anhand der Abkürzungen LF TV x für den jeweiligen Leitfaden des Themenverbundes x, HE für die Handlungsempfehlungen sowie HE/MS bzw. KMS für die KORA-Methodensammlung in den

Handlungsempfehlungen. Die vollständigen Zitate zu den genannten KORA-Produkten finden sich im Litaturverzeichnis.

A1.3 Aufbau des Themenverbundes 2

Der Themenverbund 2 (TV 2) setzt sich aus acht Verbundprojekten mit insgesamt 14 Einzelvorhaben (s. Tabelle 2) zusammen. Dabei sind vier Verbundprojekte zugleich Referenzstandorte des Themenverbundes. Die Referenzstandorte sind ein ehemaliges Gaswerk in Düsseldorf, eine abgerissene Kokerei in Castrop-Rauxel, ein Holzimprägnierwerk in Wülknitz (Sachsen) sowie ein weiteres ehemaliges Gaswerk in Süddeutschland (Testfeld Süd). Diese sind somit repräsentativ für typische teerölverunreinigte Standorte in Deutschland und anderen industrialisierten Ländern.

An zwei Referenzstandorten (Castrop-Rauxel und Wülknitz) standen allein die natürlichen Selbstreinigungsprozesse im Focus. Hier wurden verschiedene Methoden zur Prozessidentifizierung und -quantifizierung entwickelt und eingesetzt. Die beiden anderen Standorte wurden dahingegen genutzt, auch Fragestellungen zur aktiven Unterstützung der natürlichen Selbstreinigung (enhanced natural attenuation, ENA) zu beantworten. Hierbei ging es darum, die vorliegenden standortspezifischen Limitationen im Bezug auf die frachtreduzierenden Prozesse zu Identifizieren und geeignete Möglichkeiten zur optimalen Zudosierung und Vermischung der Zuschlagstoffe zu finden und praktisch umzusetzen.

Darüber hinaus beschäftigen sich drei Projekte mit übergeordneten Fragestellungen wie den heterozyklischen Aromaten (NSO-Heterozyklen, NSO-HET) und sonstigen, bisher nicht routinemäßig berücksichtigten polyzyklischen Substanzen sowie den Metaboliten dieser Verbindungen. Unter NSO-Heterozyklen werden aromatische Systeme zusammengefasst, bei denen mindestens ein Kohlenstoffatom im Ringsystem durch ein Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoffatom ersetzt ist. Bisher wurden solche Substanzen kaum beachtet, da das Wissen über Art, Verteilung, Mobilität und toxikologisches Gefährdungspotenzial noch lückenhaft war. Ziel war es, eine Prioritätenliste relevanter Substanzen zu erstellen, Analyseverfahren zur sicheren Bestimmung zu erarbeiten sowie das Verhalten der Einzelverbindungen im Hinblick auf die natürlichen Selbstreinigungsprozesse zu untersuchen, zu bewerten und nach Möglichkeiten zur stimulierten Selbstreinigung zu suchen. Ferner hat sich ein Vorhaben mit der Standardisierung von Laborversuchen zur Untersuchung der Abbaubarkeit von Aromaten unter Berücksichtigung der in-situ Bedingungen im Labor auseinandergesetzt.

Tabelle 2: Projekte im Themenverbund 2

Nr.	Verbundprojekt	Projektteam
2.1 Heterozyklen	Heterozyklische Aromaten und andere teeröltypische Schadstoffe im Grundwasser a: Bewertung der Stoffeigenschaften und des Vorkommens im Hinblick auf das Potenzial an natürlichem Rückhalt und Abbau b: Identifizierung, Quantifizierung und Untersuchung der Metabolisierung	a: T. Held, J. Blotevogel, G. Rippen, P, Wiesert, ARCADIS Consult GmbH Darmstadt b: J. Hollender, M. Mundt, A.-K.. Reineke, RWTH Aachen und Eawag, Schweiz
2.2 Düsseldorf	Monitoring und Bewertung von stimulierten Selbstreinigungsprozessen (ENA) im Vergleich zu natürlichen Selbstreinigungsprozessen (NA) an einem BTEX- und PAK-belasteten Porengrundwasserleiter a: Hydrogeochemische Gelände- und Laboruntersuchungen b: Entwicklung einer Erkundungsmethode über Thermolanzen	a: P. Echardt, L. Richters, Stadtwerke Düsseldorf, F. Wisotzky, V. Eisenberg, U. Schulte, Uni Bochum b: R. Meckenstock, C. Griebler, Helmholtz Zentrum München
2.3 Castrop-Rauxel	Verbund Castrop-Rauxel: Untersuchung von NA-Ansätzen auf einem ehemaligen Zechen- und Kokereistandort a: Entwicklung und Erprobung eines exemplarischen Monitoringprogramms für eine BTX-/PAK-Kontaminationsfahne an einem ehemaligen Kokereistandort im Hinblick auf NA-Ansätze b: Szenarienmodellierung von NA-Prozessen im Untergrund des Kokereistandortes Castrop-Rauxel mit Hilfe des Virtuelle-Aquifere-Konzeptes	a: A. Möller, LEG NRW, Th. Werth-von Kampen, Stadt Castrop-Rauxel, Ch. Wortmann, A. Berning, Wessling Beratende Ingeneure, Altenberg b: A. Dahmke, D. Schäfer, G. Hornbruch, Uni Kiel
2.4 Testfeld Süd	Enhanced Natural Attenuation zum in-situ Bioabbau von heterozyklischen Kohlenwasserstoffen im Grundwasser a: Felduntersuchungen, Optimierung der Analytik, reaktive Transportmodellierung b: Quantifizierung und Stimulierung des Bioabbaus c: Optimierung der Injektionstechnik zur Zugabe von Elektronenakzeptoren	a: T. Ptak, P. Grathwohl, M. Herold, Th. Wendel, M. Piepenbrink, M. Dietze, Uni Tübingen und Uni Göttingen b: A. Tiehm, A. Sagner, S. Schulze TZW Karlsruhe c: Trötschler, O., Haslwimmer, T. und H.-P. Koschitzky, VEGAS Stuttgart
2.5 Wülknitz	Bewertung und Prognose des Abbau- und Rückhaltepotenzials mittels prozessbezogener Analytik am Beispiel des teerölkontaminierten Standortes Wülknitz a: Bewertung und Prognose des Abbau- und Rückhaltepotenzials mittels prozessbezogener Analytik am Beispiel des teerölkontaminierten Standortes Wülknitz b: Übertragbarkeit von Laboruntersuchungen in das fließwegverfolgende Messprofil des Standortes	a: P. Werner, S. Schönekerl, H. Lorbeer , N. Hüsers, TU Dresden b: C. Leibenath, K. Kircheiß, UBV GmbH Senftenberg
2.6 Metabolite	Identifizierung und Quantifizierung toxikologisch relevanter PAK-Metabolite und -Begleitstoffe, Hetero-PAK und substituierter PAK an Altlastenstandorten und ihr Verhalten im Aquifer	W. Ruck, D. Meyer, I. Schlanges, W.-U. Palm, Uni Lüneburg, R. Wienberg, M. Farahbakhsh, F. Dethlefsen, Umwelttechnisches Labor Dr. Wienberg
2.7 Mikrokosmen	Entwicklung einer standardisierbaren Mikrokosmentechnik zur Bewertung von kontrolliertem Rückhalt und Abbau von PAK im Grundwasser	B. Mahro, A. Berghoff, R. Himmelsbach, Uni Bremen, R. Wienberg, M. Farahbakhsh, F. Dethlefsen, Umwelttechnisches Labor Dr. Wienberg

A2 Branchen- und Schadstoffcharakteristik

A2.1 Gaswerke/Kokereien

Beim Erhitzen von Kohle unter Luftabschluss entstehen feste (Koks), flüssige (Teer, Wasser) und gasförmige Stoffe (brennbare Gase). In der **Kokerei** stand die Produktion des Kokses im Vordergrund. Das entstehende Gas wurde zum Teil zum Beheizen der Koksöfen verwendet, zum Teil in das Stadtgasnetz eingespeist (LfUG Sachsen, 2003). Dagegen war der Verfahrensablauf im **Gaswerk** auf die Produktion von Gas (Stadtgas, Leuchtgas) ausgerichtet.

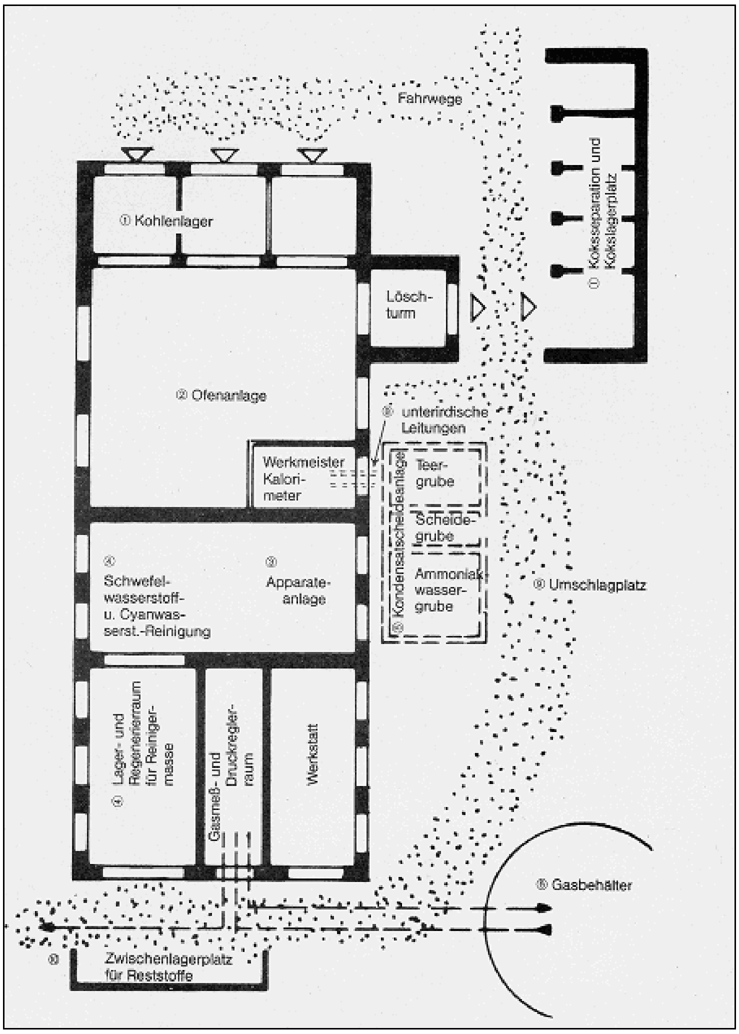


Abbildung 1: Schematischer Lageplan eines kleineren Gaswerkes (aus LfU Baden-Württemberg, 1990)

Die Technologien in Kokereien und Gaswerken näherten sich im Laufe der Zeit an (LfUG Sachsen, 2003). Unterschiede bestanden vor allem in der Konstruktion der Öfen. Als Rohstoff diente vorwiegend Steinkohle. In der DDR wurde aufgrund der Knappheit von Steinkohle teilweise auch Braunkohle verschwelt. Braunkohle in Form von Briketts wurde vor

allem in so genannten Generatorgasanlagen[2] verschwelt. Für ehemalige Gaswerks- und Kokereistandorte sind als Hauptschadstoffe PAK, NSO-HET, BTEX sowie Cyanid- und Schwefelverbindungen (Gasreinigermasse) relevant.

Die Ursachen für diese Verunreinigungen waren unter anderem Betriebsunfälle, Leckagen bei den Teersammelgruben oder undichte unterirdische Leitungen, Kriegseinwirkungen und damit verbundene spätere Um- und Ablagerungen von kontaminierter Bausubstanz sowie bewusste Sickerstellen von Abfällen in flüssiger Form. Abbildung 1 zeigt einen schematischen Lageplan eines kleineren Gaswerkes und Tabelle 3 gibt eine Übersicht über technologisch bedingte Rückstände als Quellen von Kontaminationen derartiger Standorte.

Hauptproblem gaswerksspezifischer Boden- und Grundwasserkontaminationen bilden Teeröle mit ihren hohen Gehalten an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mit ca. 85 % und auch heterozyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (NSO-HET) mit 5 - 13 %, Phenolen mit 1 - 10 % sowie die Gruppe der monoaromatischen leicht- bis mittelflüchtigen Kohlenwasserstoffe (BTEX) mit < 1%. Im Umfeld ehemaliger Generatorgasanlagen ist auf aliphatische KW, insbesondere Paraffine und Phenole zu achten (LfUG Sachsen, 2003). Die Phenolgehalte sind hierbei wesentlich höher als bei Gaswerken und Kokereien.

---

[2] Derartige Anlagen wurden aufgrund des hohen Energiebedarfs in der metallurgischen und keramischen Industrie betrieben.

Tabelle 3: Technologische Einheiten eines Gaswerks und daraus resultierende mögliche Kontaminations- und Schadstoffquellen, vereinfacht nach: (LfU Baden-Württemberg, 1990)

Technologische Einheit	Mögliche Rückstände und Schadstoffquellen
1 Kohlen- und Kokslager, Kohlenmahl- und -mischanlage, Koksseparierung	Sulfat
2 Ofenhaus, Generatoranlage (mit Löschwassergrube)	Ammoniakwasser, Steinkohle, Koks, Schlacke, Asche, Ruß, cyanidhaltiger Bodensatz
3 Apparatehaus bzw. Apparateanlage	Kondensate, Teer, Ammoniakwasser, Waschflüssigkeiten
4 Gasreinigung: Teerscheider, Ammoniakwascher, Naphthalinwascher Benzolwascher Schwefelwasserstoff- und Cyanwasserstoffreinigung	Steinkohlenteer, Ammoniakwasser Schwefelverbindungen, Waschflüssigkeiten, Naphthalin, Benzol[1], verbrauchte Säure/ Lauge, verbrauchte Gasreinigermasse
5 Kondensatscheideanlage mit: - Teerscheidegrube - Teergrube und - Ammoniakwassergrube	Kondensate, Ammoniakwasser (Ammonium), Teer
6 Gasspeicherung	Dichtungsöl, Teer und wasserlösliche Teerbestandteile
7 Nebenanlagen, wie z.B.: Teeraufbereitung, Ammoniakwasseraufbereitung, Benzolgewinnung	 alle Schadstoffe, insbesondere: Teerrückstände und Reste von Betriebsmitteln Ammoniak, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammonsulfat Benzol und Waschöle
8 Unterirdische Leitungen	Kondensate, Ammoniakwasser, Teer[2], Waschflüssigkeiten, Benzol
9 Lager- und Umschlagplätze	verbrauchte Gasreinigermasse, Betriebs- und Schmiermittel, Teer
10 offene Sickerstellen	Kühlwasser, Löschwasser, Ammoniakwasser
11 Umfeld des Gaswerksgeländes	verbrauchte Gasreinigungsmasse[3]

1 Das in Gaswerken angefallene "Benzol" war ein Gemisch aus Benzol, Toluol, Xylolen und Naphthalin.
2 Teerleitungen enthalten in aller Regel noch Teerreste.
3 Reichs- und Bundesbahn verwendeten verbrauchte **Gasreinigermasse** manchmal als Unkrautbekämpfungsmittel auf Gleisanlagen bzw. in Kleingärten. Kommunen füllten mit der Masse zum Teil Bodensenken und Bombentrichter auf.

A2.2 Holzimprägnierstandorte

Während bei Gaswerken Teer bzw. Teeröle Abfall- bzw. Nebenprodukte waren oder z. T. noch sind, sind sie bei einem anderen Industriezweig, der Holzimprägnierung, ein benötigter Einsatzstoff[3]. Derartige Standorte werden auch Schwellentränkanstalten genannt, da sich

[3] Weitere bedeutende Einsatzstoffe bei der Holzimprägnierung sind vor allem Chrom-Kupfer- und Chrom-Kupfer-Fluor-Salze sowie Quecksilberverbindungen und Arsenate, teilweise auch Kontaktinsektizide wie DDT und Lindan, Totalbiozide wie Tributylzinnoxid und Fungizide wie Pentachlorphenol, auf die im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht eingegangen wird.

diese fast ausschließlich mit dem Imprägnieren von Eisenbahnschwellen beschäftigten. In den 20-er und 30-er Jahren des 20. Jahrhunderts hatten derartige Werke eine Hochkonjunktur, da zu dieser Zeit der Ausbau des Eisenbahnnetzes im Deutschen Reich auf Hochtouren lief.

Tabelle 4: Technologische Einheiten und daraus resultierende mögliche Kontaminationsquellen durch das verwendete Teeröl

Technologische Einheit	Mögliche Kontaminationsquellen durch Teeröl
1 Lagerraum	Unsachgemäße Lagerung, Leckagen
2 Förderpumpen	Havarien
3 Vorratsbehälter	Leckagen, Havarien
4 Misch- und Lösegefäß	
5 Mechanische Beschickungsvorrichtung	Havarien
6 Tränktröge	Tropfverluste, Leckagen, Havarien
7 Gleiswaage	Tropfverluste
8 Abtropfplatz	
9 Verladung	

Der technologische Ablauf des Holzimprägnierens stellt sich einfacher als bei Gaswerken oder Kokereien dar, wobei folgende vier grundsätzlich verschiedene **Technologiegruppen** (s. Tabelle 4) unterschieden werden (LfUG Sachsen, 1994):

- Kesseldruckverfahren
- Trogverfahren
- Diffusionsverfahren
- Sprühverfahren

Die einfachen und weit verbreiteten Trogverfahren werden unterteilt in:

- Trogtränkverfahren (oder auch Tauchverfahren)
- Trogsaugverfahren

A2.3 Teerölzusammensetzung und Einsatzspezifika

Die Gewinnung von Teer erfolgt durch die in Kapitel A2.1 beschriebenen und vereinfacht dargestellten Prozesse bei der Verkokung der entsprechenden Stein- oder Braunkohlen sowie weiterer stark kohlenstoffhaltiger natürlicher Materialien, wie z.B. Torf, Holz oder auch Ölschiefer. Teeröle sind hochmolekulare, unter Umgebungsbedingungen zähflüssige bis feste Massen (Kuchling, 2001). Es handelt sich dabei um komplexe Vielstoffgemische aus mehr als 10.000 einzelnen chemischen Verbindungen, von denen bisher nur einige hundert charakterisiert wurden (Meyer, 1999). Abbildung 2 zeigt beispielhaft das Gaschromatogramm eines Steinkohlenteeres.

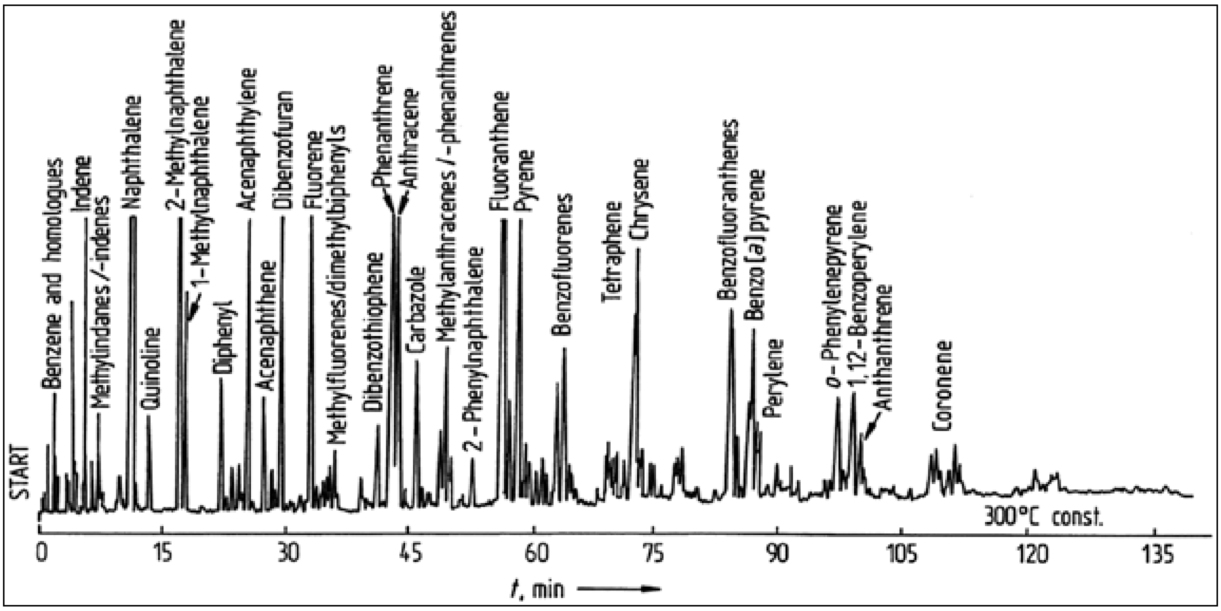


Abbildung 2: GC-MS-Chromatogramm eines Steinkohlenteers (Collin und Höke, 1986-2002)

Teere zeichnen sich durch unterschiedliche Anteile an Schwer-, Mittel- und Leichtölfraktionen aus. In Tabelle 5 sind Eigenschaften und Zusammensetzung einiger Teere beschrieben.

Da sich Teeröle überwiegend aus mehr oder wenig unpolaren organischen Verbindungen zusammensetzen, weisen sie nur eine sehr geringe Wasserlöslichkeit auf. Derartige organische Phasen werden auch als NAPL (non aqueous phase liquids) bezeichnet. Je nachdem, ob sie eine geringere oder höhere Dichte als Wasser (1 g/cm³) haben, wird zwischen L- (light) und DNAPL (dense) unterschieden. Diese Eigenschaft ist von großer Bedeutung für das Verhalten der Schadstoffphasen im Untergrund. Ist deren Dichte geringer als Wasser, so schwimmt die Phase auf dem Grundwasser auf (z.B. bei Mineralölkraftstoffen (s. Leitfaden TV 1)). Ist sie aber größer, so besteht die Möglichkeit, dass sich die Phase vertikal bis zur Sohle des Aquifers bewegt und somit eine vollständige Verunreinigung des Grundwasserleiters zur Folge hat. Wie der Tabelle 5 zu entnehmen ist, liegt die Dichte der Teeröle im Bereich von Wasser bzw. darüber. An teerölbelasteten Standorten ist daher immer davon auszugehen, dass DNAPL vorliegen. Dies ist sowohl bei der Erkundung als auch bei der Bewertung der Ergebnisse zu berücksichtigen. Weitere Ausführung zu DNAPL finden sich auch in Kapitel A4.2.

Tabelle 5: Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedener Teere (nach Collin und Höke, 1986-2002)

	Steinkohlenteere		Braun-kohlen-teer	Torfteer	Holzteer
	Koksofen-teer	Nieder-temperatur teer			
Dichte bei 20°C [g/cm^3]	1,14-1,25	0,96-1,05	0,95-1,05	0,94-0,98	1,08-1,20
Kohlenstoff [%]	90-93	83-85	81-85	78-82	60-65
Wasserstoff [%]	5-6	8-9,5	9-11	8-10	6-8
Naphthalin [%]	5-15	0-2	0-1	0-1	0-0,5
Phenole [%]	0,5-5	10-45	5-30	5-25	20-40
Feste Paraffine [%]	0-Spuren	3-15	8-20	10-30	Spuren
Verkokungsrückstand (ISO 6615:1983) [%]	10-40	5-15	4-9	4-10	10-18
Wasser [%]	<5	<5	5	1-10	3-0
Destillationsanalyse (DIN 1995)					
Leichtöl[1] (bis 180°C) [%]	0,2-2	0-4	0-2	0-3	0-10
Mittelöl[2] (180 bis 230°C) [%]	3-10	5-25	0-4	3-25	10-14
Schweröl[3] (230 bis 270°C) [%]	7-15	10-20	2-18	5-20	7-12
Antracenöl[4] (270 bis 300°C) [%]	3-7	8-12	5-20	10-20	5-10
300°C bis Pech[5] [%]	12-30	15-40	20-50	20-40	25-40
Pech [%]	45-65	25-40	20-60	20-35	20-30

1 Wichtige Inhaltsstoffe sind Benzol, Toluol, Inden, Benzolhomologe, Pyridin, Chinolin und Isochinolin, die zu Teerfarben, Motorenbenzol, Harzen, Lacken, Lösemitteln, Textilhilfsmitteln verarbeitet werden.
2 Wichtige Inhaltsstoffe sind Naphthalin, Phenol, Kresol, Rückstandsöl, die zu Teerfarben, Ruß, Kunstharzen, Desinfektionsmitteln, Imprägniermitteln, Heizöl verarbeitet werden.
3 Wichtige Inhaltsstoffe sind Indol, Carbazol, Acridin, Dibenzofuran und diverse PAK, aus denen Duftstoffe oder auch Imprägniermittel hergestellt werden.
4 Wichtige Inhaltsstoffe sind als Feststoffe Anthracen und Phenanthren sowie einige Öle. Aus Anthracenöl werden Carbolineum, Teerfarben und Ruß hergestellt.
5 Pech besteht aus hochmolekularen Anteilen und wird für die Herstellung von Dachpappen und Dichtungsmassen verwendet.

Für die bei der Holzimprägnierung verwendeten Leicht- bis Mittelfraktionen des Teeröls wird im angelsächsischen Sprachraum vorwiegend der Begriff **Creosote** verwendet. In Tabelle 6 ist ein kurzes Glossar zu den englischen Teer- und Teerölbegriffen und deren deutschen Entsprechungen zusammengestellt.

Bei der Teeröl-Holzimprägnierung wurde in der früheren Bundesrepublik vorwiegend Steinkohlenteeröl, in der DDR Gemische aus Steinkohlenteeröl und Braunkohlenteerölen verwendet. Mittlerweile wird europaweit ausschließlich Steinkohlenteeröl mit einem Benzo[a]pyren-Gehalt von weniger als 50 mg/kg verwendet (Richtlinie 2001/90/EG, 2001).

Tabelle 6: Glossar zu englischen und deutschen Teeröldefinitionen

Englischer Begriff und Synonyme (ATSDR, 2002)	CAS-Nr.	Deutsche Entsprechung
Wood creosote	8021-39-4	Kreosot, Buchenholzteer
Coal tar creosote (Creosote, creosote oil, dead oil, brick oil, coal tar oil, creosote P1, heavy oil, liquid pitch oil, wash oil, creosotum, cresylic creosote, naphthalene oil, tar oil)	8001-58-9	Kreosot, Steinkohlenteeröl
Coal tar (Crude coal tar, pixalbol, tar)	8007-45-2	Teeröl, Steinkohlenteeröl
Coal tar Pitch	67996-93-2	Teerpech, Steinkohlenteerpech
Lignite tar oil	-	Braunkohlenteeröl
Lignite tar	-	Braunkohlenteer

A3 Prioritäre Schadstoffe und deren Eigenschaften

A3.1 Bewertungsgrundlagen

Zur Überwachung und Bewertung komplexer Schadstoffgemische im Grundwasser werden üblicherweise so genannte Prioritärsubstanzen herangezogen, die aufgrund ihrer Eigenschaften bezüglich der Mobilität, Abbaubarkeit und Toxizität eine Indikatorfunktion besitzen. Unter den PAK sind das die bekannten 16 Verbindungen nach U.S. EPA (Keith und Telliard, 1979). Darunter befinden sich ausschließlich unsubstituierte PAK, welche nicht auf der Basis einer umfassenden Stoffbewertung, sondern aufgrund der Möglichkeit und Häufigkeit ihres analytischen Nachweises ausgewählt wurden. In Bezug auf NSO-Heterozyklen wird zwar in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999) sowie in den LAWA-Empfehlungen (LAWA, 2004) die Überwachung weiterer relevanter PAK (z.B. Chinoline) explizit gefordert, aber prioritäre Substanzen sind nicht genannt.

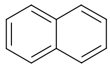
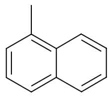
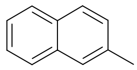
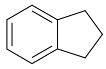
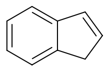
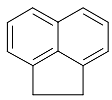
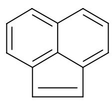
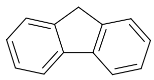
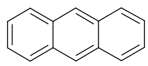
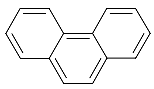
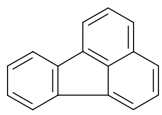
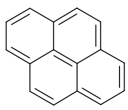
Innerhalb des Förderschwerpunkts KORA wurden die vier teerölkontaminierten Standorte des TV 2 über die Standard-Schadstoffparameter hinaus auf weitere relevante Schadstoffe und deren Metabolite hin untersucht: ein ehemaliges Gaswerk in Düsseldorf-Flingern, der ehemalige Zechen- und Kokereistandort Victor 3/4 in Castrop-Rauxel, ein ehemaliger Gaswerksstandort in Stuttgart – „Testfeld Süd“ und ein Holzimprägnierstandort in Wülknitz bei Riesa. Dabei wurden insbesondere die Stoffgruppe der NSO-Heterozyklen sowie nicht in der U.S. EPA Liste enthaltene PAK mit dem Ziel untersucht, überwachungsrelevante, jedoch bisher nicht routinemäßig erfasste Verbindungen zu identifizieren.

A3.2 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

PAK sind zwei- und mehrkernige Kohlenwasserstoffe mit aromatischem Charakter, die auch durch Alkylgruppen substituiert sein können. Sie gelten als (in geringen Konzentrationen) ubiquitär verteilt sowie als persistent und teilweise krebserregend. Die PAK weisen eine breite Palette unterschiedlicher Dampfdrücke und Wasserlöslichkeiten sowie Unterschiede in den Adsorptionseigenschaften auf, die im Wesentlichen die Mobilität von Stoffen im Boden, Grundwasser und in der Luft bestimmen. Analytisch erfasst werden in der Regel 16

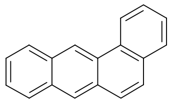
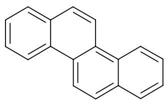
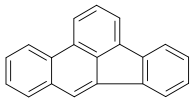
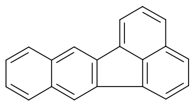
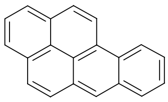
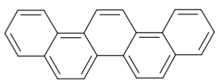
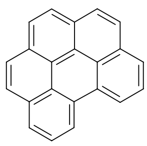
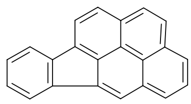
ausgewählte PAK (PAK nach U.S. EPA). An PAK-kontaminierten Standorten sind jedoch noch weitere, oft in höheren Konzentrationen vorkommende PAK, wie z.B. Methylnaphthaline oder die monoaromatischen, bizyklischen Verbindungen Indan und Inden sowie ihre substituierten Derivate relevant. Insbesondere von den alkylierten PAK geht aufgrund ihrer höheren Toxizität und geringeren biologischen Abbaubarkeit eine erhöhte Gefährdung für das Schutzgut Grundwasser aus. Außerdem ist die Mobilität der zweiringigen bzw. bizyklischen Verbindungen im Vergleich zu den mehrkernigen PAK erhöht. Aus diesem Grund wird empfohlen, diese grundwasserrelevanten Substanzen mit in die Bewertung von teerölkontaminierten Standorten aufzunehmen und im Regelfall mit zu erfassen. Von den 16 EPA-PAK sind andererseits alle höherkernigen Verbindungen mit einem log Kow-Wert über 4,5 bzw. einer Wasserlöslichkeit unter 1 mg/l (s. Tabelle 7) aufgrund der geringen Mobilität für den Grundwasserpfad von untergeordneter Bedeutung und können im Regelfall aus der Grundwasseruntersuchung ausgeklammert werden. Dazu gehört auch Benzo[a]pyren, die am stärksten Krebs erzeugende Leitsubstanz der PAK.

Tabelle 7: PAK-Liste, kursiv sind die EPA-PAK angegeben, die keine Relevanz für den Grundwasserpfad haben, aber in der Routineanalytik z. B. nach EPA (EPA, 1982) analysiert werden

Nr.	Verbindung [CAS-Nr.]	Struktur-formel	S [1] [mg/l]	$\log K_{OW}$	Gehalt im Teeröl [%]	Wert mit Grundlage [µg/l]	Angaben zur Toxizität [2]
1	Naphthalin [91-20-3]		31	3,36	0,68	2 (SPW3[3])	C,(M),(G)
2	1-Methyl-naphthalin [90-12-0]		25,8	3,87	1,4	n.v.	(C)
3	2-Methyl-naphthalin [91-57-6]		24,6	3,86	1,77	n.v.	k.A.
4	Indan [496-11-7]		109	3,18	k.A.	n.v.	k.A.
5	Inden [95-13-6]		320	2,92	1,0	n.v.	k.A.
6	Acenaphthen [83-32-9]		3,57	3,92	1,6	n.v.	Ö
7	Acenaphthylen [208-96-8]		16,1	4,07	2,0	n.v.	M,G
8	Fluoren [86-73-7]		1,98	4,18	1,42	n.v.	M,G
9	Anthracen [120-12-7]		0,043	4,45	0,3	n.v.	(M),(G)
10	Phenanthren [85-01-8]		1,15	4,5	6,77	n.v.	M,G
11	*Fluoranthen [206-44-0]*		*0,26*	*4,95*	*4,39*	*n.v.*	*C,M,G,Ö*
12	*Pyren [129-00-0]*		*0,135*	*4,88*	*2,3*	*n.v.*	*(M),(G),Ö*

k.A. keine Angaben
n.v. keine Werte verfügbar
1 Wasserlöslichkeit
2 C = cancerogen, G = genotoxisch, M = mutagen, Ö = hohe Ökotoxizität (LC50 <1 mg/l); Angaben in Klammern zeigen potentielle, aber nicht zweifelsfrei nachgewiesene Toxizität an
3 Sickerwasserprüfwert nach BBodSchV

Tabelle 7 (Forts.): PAK-Liste, kursiv sind die EPA-PAK angegeben, die keine Relevanz für den Grundwasserpfad haben, aber in der Routineanalytik nach EPA (EPA, 1982) analysiert werden

Nr.	Verbindung [CAS-Nr.]	Strukturformel	S[1] [mg/l]	$logK_{OW}$	Gehalt im Teeröl [%]	Wert mit Grundlage [µg/l]	Angaben zur Toxizität[2]
13	*Benzo(a)-anthracen [56-55-3]*		*0,014*	*5.61*	*k.A.*	*n.v.*	*k.A.*
14	*Chrysen [218-01-9]*		*0,0063*	*5,66*	*0,056*	*n.v.*	*C,M,G,Ö*
15	*Benzo(b)-fluoranthen [205-99-2]*		*0,001*	*6,57*	*k.A.*	*n.v.*	*k.A.*
16	*Benzo(k)-fluoranthen [207-08-9]*		*0,001*	*6,84*	*k.A.*	*n.v.*	*k.A.*
17	*Benzo[a]pyren [50-32-8]*		*0,000003*	*5,97*	*0,001*	*0,01 (GFS)*[4]	*C,M,G,Ö*
18	*Dibenz(a,h)-anthracen [53-70-3]*		*0,001*	*6,.84*	*k.A.*	*n.v.*	*k.A.*
19	*Benzo(g,h,i)-perylen [191-24-2]*		*0,002*	*7,23*	*k.A.*	*n.v.*	*k.A.*
20	*Indeno(1,2,3-cd)pyren [193-39-5]*		*< 0,000062*	*7,7*	*k.A.*	*n.v.*	*k.A.*

k.A. keine Angaben
n.v. keine Werte verfügbar
1 Wasserlöslichkeit
2 C = cancerogen, G = genotoxisch, M = mutagen, Ö = hohe Ökotoxizität (LC50 <1 mg/l); Angaben in Klammern zeigen potentielle, aber nicht zweifelsfrei nachgewiesene Toxizität an
4 Geringfügigkeitsschwellenwert nach LAWA

A3.3 NSO-Heterozyklen

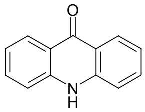
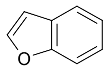
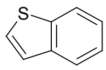
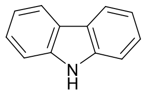
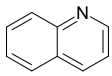
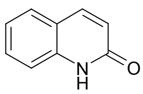
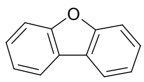
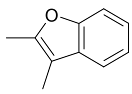
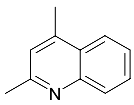
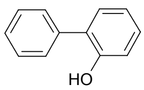
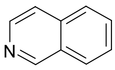
Teeröle beinhalten neben 80 - 90 % PAK, rund 3 - 15 % NSO-Heterozyklen (NSO-HET). Bei der Substanzklasse der NSO-Heterozyklen handelt es sich um zyklische organische Verbindungen, die neben Kohlenstoff noch weitere Atome, so genannte Heteroatome wie z.B. Stickstoff (N), Schwefel (S) oder Sauerstoff (O), im Ringsystem enthalten (s. Tabelle 8). Diese Verbindungen sind deutlich polarer als die homologen Aromaten und weisen daher eine größere Wasserlöslichkeit auf. Dies hat zur Folge, dass sich die Zusammensetzung bei der Lösung aus Teeröl in Sicker- und/oder Grundwasser hin zu den polareren Substanzen verschiebt. Während die hydrophoben PAK in der wasserlöslichen Fraktion nur noch rund 20 % der teerölbürtigen Schadstoffe ausmachen, erreichen die vergleichsweise hydrophilen NSO-Heterozyklen einen Anteil von bis zu 40 % (Licht et al., 1996). Hierzu trägt zusätzlich die Fähigkeit des heterozyklischen Stickstoffatoms zur Protonierung bei, da sich durch die positive Ladung die Wasserlöslichkeit noch weiter erhöht. Die hohe Mobilität und Persistenz der NSO-Heterozyklen führt häufig zur Ausbildung vergleichsweise langer Schadstofffahnen an teerölkontaminierten Standorten (Johansen et al., 1997a, Jarsjö et al., 2005, Pereira et al., 1987, Zamfirescu und Grathwohl, 2001).

Für die NSO-Heterozyklen gilt, wie für die PAK, dass die Wasserlöslichkeit mit zunehmendem Alkylierungsgrad und zunehmender Anzahl von Ringen abnimmt, während die Tendenz zur Sorption am Boden und damit zum natürlichen Rückhalt zunimmt. Das bedeutet, dass insbesondere die niedermolekularen Substanzen aus dem Kontaminationszentrum ausgewaschen und mit dem Grundwasser entlang des natürlichen Fließweges transportiert werden, während im Schadenszentrum die hochmolekularen und häufig stark toxischen Substanzen am Boden sorbiert verbleiben.

Die Flüchtigkeit und damit die Tendenz zur Ausgasung aus dem Grundwasser steigen dagegen mit abnehmender Zahl der aromatischen Kerne an. Insbesondere die einkernigen Verbindungen weisen eine hohe Tendenz zum Übergang in die (Boden-)Luft auf und werden nur selten in größeren Entfernungen abstromig der Kontaminationsherde im Grundwasser gefunden. Innerhalb der Analoga sind die stickstoffhaltigen N-Heterozyklen weitaus weniger flüchtig als die entsprechenden schwefel- und sauerstoffhaltigen Verbindungen.

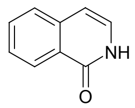
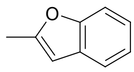
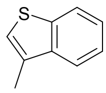
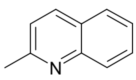
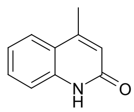
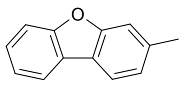
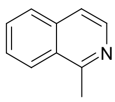
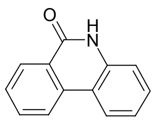
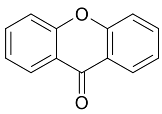
Trotz des Nachweises sehr hoher Konzentrationen an NSO-Heterozyklen in teerölkontaminierten Grundwässern sowie des z. T. hohen toxischen Potenzials zählten diese Verbindungen bislang nicht zu den Prioritärsubstanzen bei entsprechenden Grundwasserschäden. Innerhalb des Förderschwerpunkts KORA wurde erstmals eine Liste von Prioritärsubstanzen basierend auf einer umfassenden Bewertung der im Teeröl enthaltenen Einzelsubstanzen zusammengestellt. Eine wichtige Voraussetzung für die weitere Prüfung war das Vorkommen im Grundwasserabstrom an belasteten Standorten. Auf Basis der an den untersuchten KORA-Standorten erhaltenen Daten und unter Einbeziehung zusätzlicher Daten einer Altablagerung in Karlsruhe-Neureut sowie eines Asphaltwerks in Ringe, Dänemark (Johansen et al., 1997a), wurde das Ausbreitungsverhalten der heterozyklischen Ausgangsstoffe und ihrer Metabolite untersucht. Hierzu wurde deren Vorkommen in Grundwassermessstellen in drei hypothetischen Kontrollebenen zwischen Fahnenmitte und Fahnenspitze beurteilt.

Tabelle 8: Prioritätenliste NSO-Heterozyklen/-metabolite (bei Stoffgruppen ist das jeweilige Referenzisomer in Klammern angegeben)

Nr.	Verbindung [CAS-Nr.]	Struktur-formel	S [1] [mg/l]	log K_{OW}	Gehalt in Teeröl [2] [%]	Angaben zur Toxizität [3]
1	Acridinon [578-95-0]		1,4	2,96	Metab.	M, G
2	Benzofuran [271-89-6]		224	2,67	0,1	C,M,G
3	Benzothiophen [95-15-8]		130	3,12	0,3	(G),Ö
4	Carbazol [86-74-8]		1,8	3,72	1,5	(C),(M),(G)
5	Chinolin [91-22-5]		6.100	2,03	0,3	C,M,G
6	Chinolinone (Chinolin-2-on) [59-31-49]		1.050	1,26	Metab.	M,G
7	Dibenzofuran [132-64-9]		3,1	4,12	1,3	M,G
8	Dimethylbenzofurane (2,3-Dimethylbenzofuran) [3782-00-1]		62	3,67	k.A.	(G),Ö
9	Dimethylchinoline (2,4-Dimethylchinolin) [1198-37-4]		1.800	3,24	k.A.	k.A.
10	Hydroxybiphenyl (2-Hydroxybiphenyl) [90-43-7]		700	3,09	Metab.	(C),M,G
11	Isochinolin [119-65-3]		3.600	2,08	0,2	M,G

k.A. keine Angaben verfügbar
1 Wasserlöslichkeit
2 Metabolit
3 C = cancerogen, G = genotoxisch, M = mutagen, Ö = hohe Ökotoxizität (LC50 <1 mg/l); Angaben in Klammern zeigen potentielle, aber nicht zweifelsfrei nachgewiesene Toxizität an

Tabelle 8 (Forts.): Prioritätenliste NSO-Heterozyklen/-metabolite (bei Stoffgruppen ist das jeweilige Referenzisomer in Klammern angegeben)

Nr.	Verbindung [CAS-Nr.]	Strukturformel	S [1] [mg/l]	log K_{OW}	Gehalt in Teeröl [2] [%]	Angaben zur Toxizität [3]
12	Isochinolinone (Isochinolin-1-on) [491-30-5]		480	1,42	Metab.	k.A.
13	Methylbenzofurane (2-Methylbenzofuran) [4265-25-2]		160	3,22	k.A.	k.A.
14	Methylbenzothiophene (3-Methylbenzothiophen) [1455-18-1]		49	3,54	k.A.	Ö
15	Methylchinoline (2-Methylchinolin) [91-63-4]		250	2,23	≥0,5	C,M,G,Ö
16	Methylchinolinone (4-Methylchinolin-2-on) [607-66-9]		1.760	1,70	Metab.	G
17	Methyldibenzofurane (1-, 2-, 4-Methyldibenzofuran) [60826-62-2]		3,2	4,26	k.A.	Ö
18	Methylisochinoline (1-Methylisochinolin) [1721-93-3]		410	2,69	k.A.	M,G
19	Phenanthridinon [1015-89-0]		280	2,81	Metab.	M,G
20	Xanthenon [90-47-1]		4,52	3,39	Metab.	k.A.

k.A. keine Angaben verfügbar
1 Wasserlöslichkeit
2 Metabolit
3 C = cancerogen, G = genotoxisch, M = mutagen, Ö = hohe Ökotoxizität (LC50 <1 mg/l); Angaben in Klammern zeigen potentielle, aber nicht zweifelsfrei nachgewiesene Toxizität an

Kriterien für die weitere Auswahl waren:

- chemisch-physikalische Parameter (Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit, Sorptionsverhalten, Geruchsschwellenwert),
- biologische Abbaubarkeit unter verschiedenen Redoxbedingungen,
- Humantoxizität (Karzinogenität, Mutagenität, Genotoxizität) und
- Ökotoxizität (Bakterien-, Algen-, Fischtoxizität).

Da für viele Substanzen keine Werte für die ökotoxikologische und humantoxikologische Bewertung vorlagen, wurden im Rahmen des KORA-Projektes P 2.4b für 16 NSO-Heterozyklen

und Metabolite Ökotoxizitätstests sowie Mutagenitäts- und Genotoxizitätstests durchgeführt. Die im E3 aufgeführten Ergebnisse flossen dann in die Bewertung ein.

Als Ergebnis dieser im Abschlussbericht des KORA-Projektes 2.1a (Blotevogel et al., 2007) detailliert erläuterten Bewertung wurden 20 Prioritärsubstanzen ermittelt (s. Tabelle 8), die − vergleichbar mit den PAK − im Regelfall an teerölkontaminierten Standorten überwacht werden sollten, unabhängig davon, ob natürliche Schadstoffminderungsprozesse entsprechend dieses Leitfadens betrachtet werden oder nicht. Unter den Prioritärsubstanzen befinden sich elf N-Heterozyklen, sechs O-Heterozyklen, zwei S-Heterozyklen sowie die Verbindung 2-Hydroxybiphenyl als Transformationsprodukt des Dibenzothiophens.

Aufgrund der relativ schlechten Datenlage zur Toxikologie ist für die meisten der Prioritärsubstanzen zurzeit keine quantitative Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen möglich. Analog zu den PAK sind die meisten der Substanzen genotoxisch, wobei eine genauere Bestimmung des Lebenszeit-Zusatzrisikos nicht vorliegt. Für den Fall, dass Substanzen nicht abschließend bewertet werden können, sieht die LAWA, 2004, vor, zunächst die Untergrenzen von 0,01 µg/l anzuwenden. Problematisch hierbei ist, dass diese GFS meist unterhalb der Bestimmungsgrenzen der bislang entwickelten Methoden liegen (Methodenbeschreibungen zum chemisch-analytischen Nachweis der NSO-HET finden sich in E6). Der derzeitige Stand der Technik verlangt daher, dass sich die Kontrollwerte in der Praxis an den erreichbaren Bestimmungsgrenzen der Analytik orientieren. Für die Zukunft müssen die Methoden hinsichtlich der Sensitivität weiterentwickelt werden bzw. eine bessere Datengrundlage für die Ableitung von GFS erstellt werden.

Für die Summe der PAK und NSO-HET können sowohl der ebenfalls nicht toxikologisch begründete LAWA-GFS-Wert als auch der Prüfwert der BBodSchV zur Beurteilung des Wirkungspfades Boden-Grundwasser herangezogen werden (0,2 µg/l).

Eine Übersicht zu dieser Substanzgruppe gibt auch das Heft „NSO-Heterozyklen, Vorkommen, Analytik, Beurteilung − Hinweise für die Praxis −“, herausgegeben vom Altlastenforum, Baden Württemberg e. V. (Kern et al., 2008).

A4 Natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei Teerölaltlasten/ teerölkontaminierten Standorten

A4.1 Allgemeines

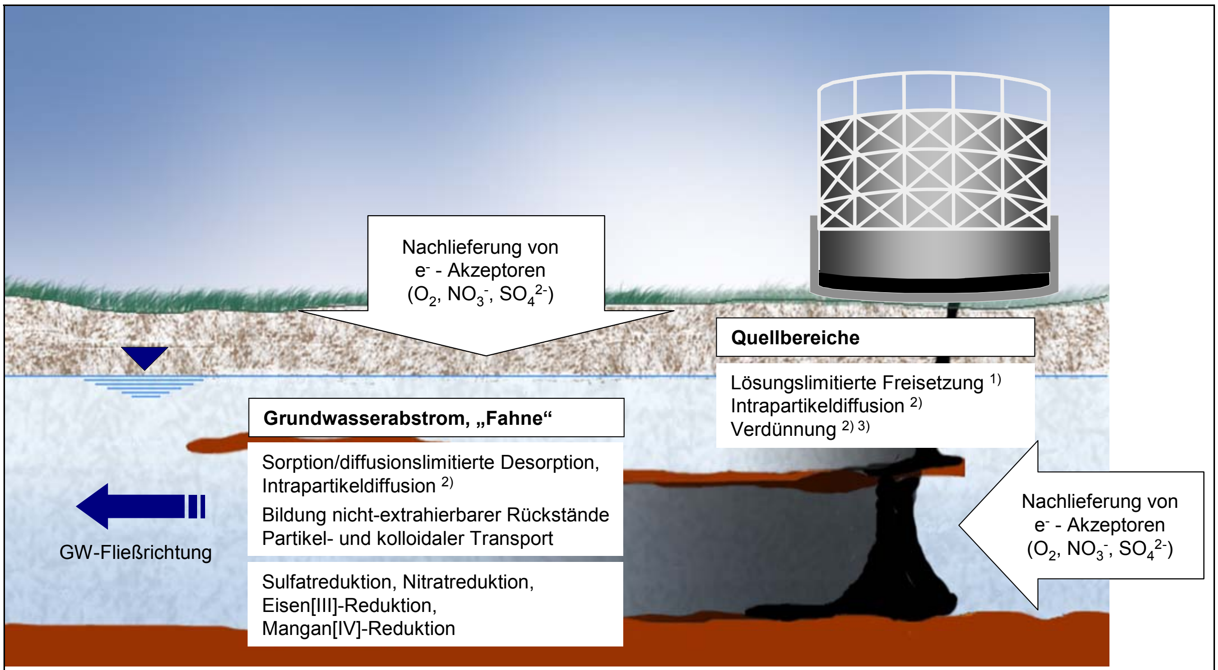
Ausgehend von der Feststellung, dass alle an teerkontaminierten Standorten vorkommenden mobilen Schadstoffe prinzipiell transformierbar oder abbaubar sind, lässt sich die generelle Voraussetzung für das Wirksamwerden natürlicher Schadstoffminderungsprozesse im Sinne des LABO-Positionspapiers (LABO, 2005) an solchen Standorten ableiten. Einige Aspekte sind jedoch gegenüber anderen altlastenrelevanten und natürlichen Schadstoffminderungsprozessen zugänglichen Stoffgruppen besonders hervorzuheben:

- Teeröle und die mit ihnen verbundenen Umweltschäden zeichnen sich durch ein enormes Stoffspektrum aus, von dem nicht alle Stoffe und Metabolite bekannt sind.
- Die bekannten Stoffe haben teilweise sehr unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften und damit ein sehr unterschiedliches Migrationsverhalten in Böden und Gewässern.
- Aufgrund der mit der Molekülgröße zunehmenden Komplexizität der PAK und NSO-HET sind extrem langsame Abbauraten in natürlichen Systemen zu erwarten. Diese sind daher z. T. auch nur sehr schwer und langwierig technisch/laborativ zu ermitteln bzw. beobachtbar.
- Aufgrund der im Kapitel A2.3 beschriebenen Eigenschaften durchdringen Teeröle den gesamten Grundwasserleiter bis zum Erreichen stauender Zwischenschichten oder eines durchgängig ausgebildeten Liegendstauers. Im Festgestein besteht dann auch die Gefahr des Eindringens in Kluftsysteme.

Nachfolgende Abbildung 3 gibt eine vereinfachte und schematische Darstellung wichtiger natürlicher Rückhalte- und Abbauprozesse bei Teerölaltlasten in natürlichen Grundwassersystemen in einem vertikal-ebenen Schnitt entlang der Grundwasserfließrichtung.

Bei den im Grundwasserabstrom dargestellten Prozessen handelt es sich um frachtreduzierende Prozesse. Ausnahme bildet dabei die diffusionslimitierte Desorption, wobei die dabei auftretende Stofffreisetzung wiederum zu den dargestellten frachtreduzierenden Prozessen führt. Die mit den Pfeilen dargestellten Sachverhalte bilden wichtige Randbedingungen bzw. (im Falle der zusätzlichen Nachlieferung von Elektronenakzeptoren bei ENA- bzw. in-situ Maßnahmen) Steuergrößen für das Wirksamwerden bzw. die Wirksamkeit der genannten Prozesse.

Im Grundwasser laufen die mikrobiologischen Transformationsprozesse als anaerober Abbau ab. Aber auch der aerobe Abbau kann an Fahnenrändern und insbesondere am Fahnenende (Tiehm, 2007) und unter bestimmten Standortbedingungen wie z.B. bei flachen Grundwasserleitern von Bedeutung sein.



1) kein frachtreduzierender Prozess i.e.S., aber Voraussetzung für die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen
2) Die Intrapartikeldiffusion kann in Festgesteinen oder Lockergesteinen mit hohem Intrapartikelporenanteil zunehmen.
3) v.a. durch hydrodynamische Dispersion. Die Lösungsraten nehmen im Zuge der Alterung der Quellen ab (Sequestrierung)

Abbildung 3: Natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse bei Teerölaltlasten in natürlichen Grundwassersystemen in vertikal-ebenem Geländeschnitt entlang der Grundwasserfließrichtung (verändert nach Börke et al., 2006)

Auf eine nachfolgende Beschreibung folgender weiterer Prozesse wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit und deren geringerer bzw. nicht eindeutig geklärter Bedeutung als frachtreduzierende Prozesse im Grundwasser verzichtet:

- kolloider Transport (Bindungsformen sind nicht hinreichend geklärt, nur Schadstoffverlagerung, keine Frachtreduktion)
- Diffusion flüchtiger Stoffe/Teerölbestandteile in die Bodenluft (im Rahmen dieses Leitfadens wird auf Prozesse im Grundwasser fokussiert)
- photolytischer Abbau von PAK (keine Relevanz im System Untergrund/Grundwasserleiter)

Inwieweit die Bildung gebundener, nicht-extrahierbarer Rückstände einen rein abiotischen oder auch einen biologisch katalysierten Prozess darstellt, ist wissenschaftlich nicht eindeutig geklärt (Eschenbach et al., 2002). Diese Rückstandsbildung spielt jedoch eine erhebliche Rolle bei der Fixierung bzw. Transformation der PAK und NSO-HET. Sie wird in diesem Leitfaden als „Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände“ dargestellt (s. Kap. A4.3).

In den folgenden Abschnitten wird auf die wichtigen schadstoffmindernden Prozesse nach folgendem Prozessschema eingegangen:

- Transport- und Rückhalteprozesse
- Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände
- Transformation und Mineralisation durch biologischen Abbau

A4.2 Transport- und Rückhalteprozesse

A4.2.1 Lösungslimitierte Freisetzung aus Quellen

Bedingt durch die Zusammensetzung der Teeröle und deren physikalisch-chemischen Eigenschaften (im Wesentlichen DNAPL, s. Kap. A2.3) bilden sich verschiedene Quelltypen bzw. -zonen aus:

- Teerölschmierzonen im Grundwasserschwankungsbereich, zum Teil mit aufschwimmender Leichtphase vermischt
- Teerölpools, d.h. abgesunkene und kohärente (zusammenhängende) Teerölphase
- Teerölblobs, d.h. meist abgerissene (residuale) Teeröltropfen

Zur Abschätzung von DNAPL-Poolhöhen unter wassergesättigten Bedingungen verwendeten Kueper et al., 1993, ein Konzept unter Berücksichtigung der Kapillardrücke an der Ober- und Unterseite der DNAPL. Anhand dieses Modells wurden maximale Poolhöhen in Abhängigkeit vom Sediment berechnet. Demnach können diese eine Ausbreitung von bis zu mehreren Metern erreichen (s. Tabelle 9). Neben den Kapillardrücken spielt auch die Dichte der DNAPL eine entscheidende Rolle. LCKW, deren Dichte größer ist als die der Teeröle (s. auch Leitfaden TV 3), erreichen daher nicht die hier genannten Poolhöhen. Die horizontale Ausbreitung der Pools kann dagegen damit nicht abgeschätzt werden, da sie u.a. von der eingetragenen Teerölmenge abhängt. Hierfür kann nur eine Abgrenzung mittels Aufschlussverfahren (z.B. direct push) erfolgen.

Tabelle 9: Beispiele für maximale DNAPL-Poolhöhen für Teeröle in verschiedenen Lockergesteinen (nach Environment Agency, 2003)

Sediment/Gesteinstyp	log k_f-Wert [m/s]	H [m]
Schluff	-6	4,84
Feinsand	-5	2,45
Mittelsand	-4	0,82
Grobsand	-3	0,10

Die Lösungs- bzw. Desorptionsrate aus tröpfchenförmiger oder fein verteilter residualer Phase lässt sich unter der Annahme beschreiben, dass nach kurzen Fließstrecken von wenigen Dezimetern die Sättigungskonzentrationen der organischen Verbindungen erreicht werden (Imhoff et al., 1996). Bei diesen Prozessen ins Sicker- oder Grundwasser wird oft von einer lösungslimitierten Freisetzung gesprochen (Grathwohl, 2001, Eberhardt und Grathwohl, 2002), bei der die Schadstoffe nicht bis zu ihrer maximal möglichen Wasserlöslichkeit in das Grundwasser eingemischt werden. Die Löslichkeit der einzelnen Teerölkomponenten in Wasser hängt unter diesen Bedingungen von der Zusammensetzung des Teerölgemisches ab (Banerjee, 1984; Mackay und Gschwend, 2001; Lane und Loehr, 1992; Lee et al., 1992) und kann nach dem Raoult'schen Gesetz berechnet werden.

Auf der Basis von Technikumsexperimenten konnte für die vollständige Auflösung einer Teerölschmierzone im Grundwasser eine Zeitskala zwischen 10 und 100 Jahren ermittelt werden (Grathwohl, 2001; Eberhardt und Grathwohl, 2002). Bei im Untergrund vorhandenen Teerölpools wurde auf der Basis dieser Untersuchungen eine Zeitskala von 100 bis über

1000 Jahren prognostiziert. Aufgrund von physikalischen und chemischen Veränderungen der Phasenzusammensetzung (Alterungsprozess) können zusätzlich reduzierte Lösungsraten (z.B. durch verhärtete Grenzschichten) existieren. Solche verminderten Lösungsraten können allerdings auch bei physikalischen Veränderungen kohärenter (zusammenhängender) Phasenkörper, z.B. durch Erschütterungen oder im Zuge von Aushubmaßnahmen wieder stark ansteigen, wie im Rahmen des Projektes 2.5 (s. Kap. C4.7.1) experimentell auf Laborebene gezeigt werden konnte.

In Bereichen mit residualer Phase ist außerdem zu beachten, dass die hydraulische Durchlässigkeit gegenüber der Aquiferdurchlässigkeit kleiner und damit der Wasseraustausch mit dem umgebenden Grundwasser verringert ist. Damit werden sowohl die Langlebigkeit der Teerölaltlasten als solche (vor allem der genannten Quellen) als auch die Schwierigkeiten ihrer Entfernung durch hydraulische Maßnahmen bestätigt.

A4.2.2 Advektiver und diffusiver Transport

Advektion ist der dominante Transportprozess in rolligen und kiesigen Lockersedimenten (Grathwohl, 1998). In Bereichen geringerer hydraulischer Durchlässigkeit wird der Anteil des diffusiv getragenen Transports gegenüber dem Anteil der Advektion höher und kann diesen sogar übersteigen (Grathwohl, 1998). Aufgrund der Allgemeingültigkeit dieser Transportprozesse für alle organischen Wasserinhaltsstoffe wird auf eine vertiefte Darstellung an dieser Stelle verzichtet und auf die KORA-Handlungsempfehlungen verwiesen.

Advektiv können Teerölbestandteile wie PAK und NSO-HET auch kolloid- bzw. partikelgebunden transportiert werden. Mackay und Gschwend, 2001 fanden bei partikelgebundenem Transport einen beträchtlichen Anteil von transportiertem Benzo[a]pyren.

A4.2.3 Sorptions- und Desorptionsprozesse

Gelöste unpolare und damit hydrophobe organische Substanzen gehen während des Transportes im Grundwasser Wechselwirkungen mit der Gesteinsmatrix ein. Es handelt sich hierbei im Wesentlichen um physikalische Sorptionsprozesse (z.B. Van-der-Waals Wechselwirkungen). Diese Prozesse führen dazu, dass sich die gelösten Verbindungen nicht so schnell wie das Wasser bewegen und sie somit retardiert werden. Das Ausmaß der Wechselwirkungen hängt sowohl von den Eigenschaften der gelösten Verbindungen als auch von der Zusammensetzung der Feststoffmatrix ab.

Bei unpolaren hydrophoben Verbindungen ist insbesondere der organische Anteil im Sediment für die Sorption verantwortlich. Je mehr organische Masse zur Verfügung steht, desto mehr Sorptionsplätze sind vorhanden, was wiederum eine erhöhte Retardation zur Folge hat. Da diese Prozesse prinzipiell reversibel sind, ist davon auszugehen, dass durch Desorption eine spätere Mobilisierung erfolgt. Es gilt zu beachten, dass auch die Art und Struktur des organischen Anteils (z.B. Asche, Ruß oder Kohle) im Boden oder Sediment das Ausmaß der Sorption mit beeinflussen (s. Grathwohl, 1990). Somit ist eine einfache Übertragung von Sorptionsparametern von einem Standort zum nächsten nicht ohne weiteres möglich.

Die Stärke der Wechselwirkung hängt jedoch nicht nur vom Sorbens (Feststoffmatrix) sondern auch vom Sorbat (gelöste organische Verbindungen) ab. Hier wird häufig als relevanter Parameter der Oktanol-Wasser-Verteilungkoeffizient (K_{OW}) herangezogen (s. Tabelle 7 und Tabelle 8).

Beschrieben werden können diese Gleichgewichtsprozesse mit Hilfe von Adsorptionsisothermen wie z.B. nach Henry, Langmuir etc. (s. Grathwohl, 1998). Ein stark vereinfachtes Modell (K_{OC}-Konzept) beschreibt den Verteilungskoeffizienten K_D zwischen gelöster C_W und sorbierter Form C_S als Funktion des Gehaltes an organischem Anteil im Sediment f_{OC}:

$$K_d = \frac{C_W}{C_S} = f_{OC} \cdot K_{OC}$$

mit K_{OC} als Verteilungskoeffizient im organischen Kohlenstoff. K_{OC} kann nun mit Hilfe der folgenden empirischen Beziehung (Karickoff et al., 1979, Karickoff, 1981) über den Oktanol-Wasser-Koeffizienten K_{OW} errechnet werden:

$$\log K_{OC} = a \cdot \log K_{OW} + b$$

a und b sind empirische Konstanten mit Werten für z.B. PAK von a = 1, b = -21, wenn $K_{OW} > 2$, und a = 0,99, b = -35, wenn $K_{OW} < 2$. In der Literatur werden für die Konstanten allerdings auch davon abweichende Werte genannt.

Bei hydrophoben organischen Verbindungen verlaufen die Sorptionsisothermen allerdings stark nicht-linear (Kinniburgh, 1986; Grathwohl, 1998). Daher muss von einem kinetischen Verteilungsmodell zwischen der mineralischen und organischen Fest- und der wässrigen Phase ausgegangen werden (Wu und Geschwend, 1986, Pignatello und Xing, 1996). Insbesondere beim Vorliegen von kohligen oder auch tonigen Sedimentanteilen ist dies von erheblicher Bedeutung, da hier neben der langsam verlaufenden Sorption auch eine sehr langsame Desorption stattfindet. Die langsame Freisetzung hingegen geht auf die Porendiffusion in Partikeln und Aggregaten (Intrapartikeldiffusion) oder generell auf die Matrixdiffusion in weniger durchlässigen Bereichen (Ton-, Schlufflagen, Festgesteine in Kluftgrundwasserleitern) zurück (Rügner, 1998). Daher wird für die Gleichgewichtseinstellung bei der Sorption polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe eine Dauer von mehreren Monaten bis hin zu Jahrzehnten angenommen, sodass beim Transport dieser Verbindungen im Grundwasser meist von Nicht-Gleichgewichtsbedingungen auszugehen ist (Schmitt, 2000).

A4.3 Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände

Aus der Forschung zur Sanierung kontaminierter Böden ist bekannt, dass die Konzentrationsabnahmen von PAK bzw. Schadstoffen allgemein im Boden nicht nur durch biologischen Abbau, sondern zu einem erheblichen Anteil auch durch biogene und nicht biogene Bildung so genannter „gebundener Rückstände“ verursacht sein kann (Mahro und Kästner, 1993; Eschenbach et al., 2002; Mahro, 2003). Unter „gebundenen Rückständen“ versteht man dabei im allgemeinen schadstoffbürtige Substanzen (Schadstofffragmente, Metabolite oder ggf. auch Ausgangsverbindungen), die sich allen Formen einer Lösemittelextraktion entziehen und so dauerhaft in der Bodenmatrix verbleiben können (Führ, 1987). Auf Grund dieser experimentellen Definition und weil die Mechanismen der Rückstandsbildung wie:

- die abiotische, also nicht biologisch induzierte Sorption,
- die Einbindung von PAK in hydrophobe Huminstoff-Regionen (Humifizierung) und
- die Bildung kovalenter Bindungen während/nach einer biologischer Transformation

im Boden sehr unterschiedlich sein können, sollte man statt von gebundenen Rückständen präziser von „nicht-extrahierbaren Rückständen“ (im Folgenden neR) sprechen.

Die Frage, ob und in welchem Maß diese für aerobe Böden ermittelten Befunde zur neR-Bildung auch unter anaeroben Grundwasser-Bedingungen gelten, war aber bislang unbekannt. Aus diesen Gründen wurden in den KORA-Teilprojekten 2.6 und 2.7 Batch- und Säulenversuche unter anaeroben Bedingungen mit Standortsediment und Standortgrundwasser durchgeführt, welches zusätzlich zur realen Kontamination mit ^{14}C-PAK bzw. ^{14}C-

Heterozyklen aufdotiert wurde. Die Zugabe ^{14}C-markierter Schadstoffe war nötig, da anders der Nachweis nicht-extrahierbarer Rückstände nach gegenwärtigem Kenntnisstand nicht zu erbringen ist (Wienberg et al., 1995). Die ^{14}C-Konzentrations-Veränderungen wurden anschließend über die Zeit in der wässrigen Reaktorlösung, in den organischen oder durch alkalische Verseifung hergestellten Extrakten und der nicht-extrahierbaren Sediment-Rückstandsfraktion bestimmt. Die Freisetzung in die (anaerobe) Gasphase wurde zwar gemessen, war aber vernachlässigbar, da das aus biologischer Umsetzung entstehende $^{14}CO_2$ überwiegend in der Wasserphase und im Sediment verblieb und dort als gelöstes $^{14}CO_2$, Hydrogenkarbonat und ^{14}C-Karbonat quantifiziert werden konnte.

Abbildung 4 zeigt exemplarisch die nach 3-monatiger Inkubation mit ^{14}C-Massenbilanztechnik ermittelten Ergebnisse zum Verbleib von Toluol, Naphthalin, Phenanthren und Pyren.

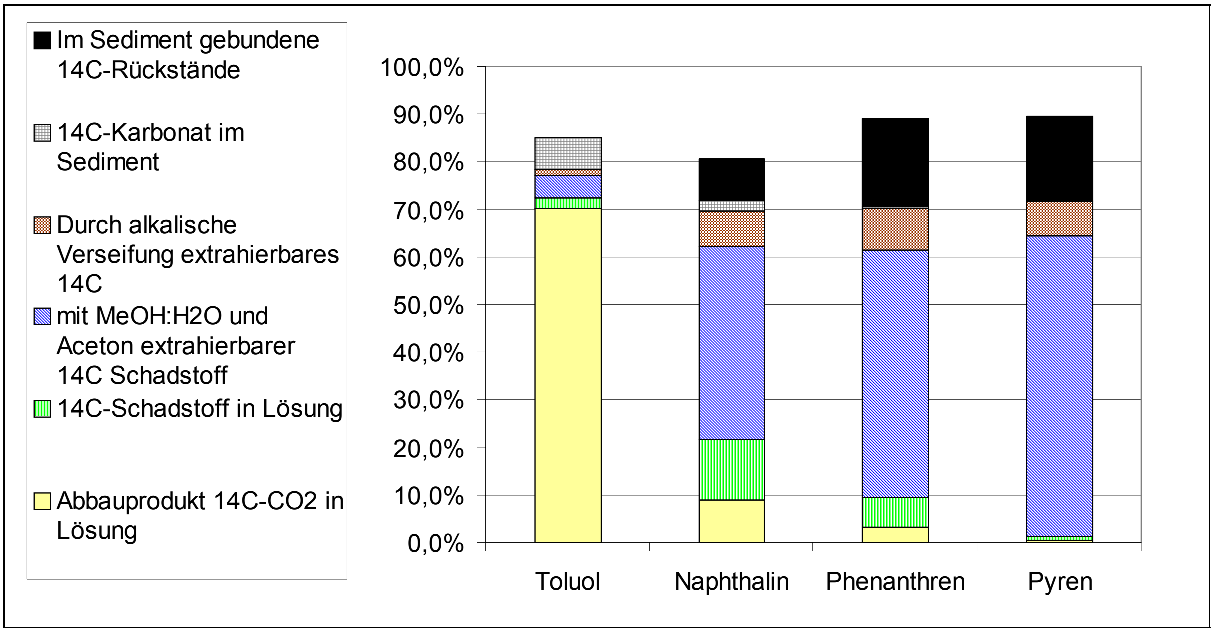


Abbildung 4: Wiederfindung der ^{14}C-Radioaktivität der eingesetzten ^{14}C-markierten Schadstoffe nach 3 Monaten in den unterschiedlichen Fraktionen

Während ^{14}C-Toluol innerhalb von 3 Monaten zum großen Teil mineralisiert wurde, war bei ^{14}C-Naphthalin und -Phenanthren nur ein geringer Mineralisierungsanteil festzustellen. Pyren wurde nicht mineralisiert, aber mit deutlichem Anteil sorptiv gebunden. Darüber hinaus wurden bis zu 20 % der ^{14}C-markierten PAK als nicht-extrahierbare Rückstände festgelegt. Somit konnte erstmals belegt werden, dass PAK auch unter anaeroben Bedingungen im Grundwasserleiter nicht-extrahierbare Rückstände bilden. Für die Substanzen Naphthalin und Toluol scheint die neR-Bildung unter den gegebenen Bedingungen allerdings weniger von Bedeutung zu sein. Stattdessen spielt insbesondere bei Toluol die Karbonatbildung als ^{14}C-Festlegungsmechanismus eine wichtigere Rolle.

A4.4 Allgemeines zum biologischen Abbau / Biotransformation

Im Folgenden werden die wesentlichen Erkenntnisse zum mikrobiologisch induzierten Abbau bzw. zur Transformation von PAK und NSO-HET kurz zusammenfassend dargestellt. Im Kapitel E1 dieses Leitfadens findet sich eine ausführliche Darstellung zu diesem Themenkomplex. Informationen zu nachgewiesen Metaboliten in Grundwassersystemen sind im Kapitel E2 nachzulesen. Ergänzt werden die Ausführungen durch Untersuchungen zur Ökotoxikologie NSO-heterozyklischer Verbindungen (s. Kap. E3 und E4).

Niederkernige PAK wie Naphthalin und Phenanthren können mikrobiell vollständig abgebaut werden. Dabei sinkt mit zunehmender Anzahl der Ringe bzw. des Molekulargewichts die Wasserlöslichkeit, was zu einer geringeren Bioverfügbarkeit und einer damit verbundenen geringeren Transformationsgeschwindigkeit führt (Cerniglia und Heitkamp, 1987, Tiehm et al., 1997). Die PAK mit vier und mehr Ringen werden daher vorwiegend cometabolisch zu teiloxidierten Verbindungen umgesetzt. Für sie ist nicht die Mineralisierung, sondern die Humifizierung − d.h. die Einbindung teiloxidierter Transformationsprodukte in die Humusmatrix des Bodens − der dominierende Eliminationsprozess (s. Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände, s. Kap. A4.3).

Die biologische Abbaubarkeit heterozyklischer Aromaten wurde dagegen vergleichsweise wenig untersucht. Es wurde festgestellt, dass die stickstoff- und sauerstoffhaltigen schneller biologisch abgebaut werden als die schwefelhaltigen Heterozyklen (Kuhn und Suflita, 1989; Meyer und Steinhart, 2000). Zudem existiert eine Vielzahl von Mikroorganismen, die in der Lage sind, N- und O-Heterozyklen als alleinige Energie- und Kohlenstoffquelle zu nutzen (Bak und Widdel, 1986, Dyreborg et al., 1997), während für die S-Heterozyklen Thiophen und Benzothiophen bislang lediglich ein cometabolischer Abbau bei Anwesenheit eines geeigneten Auxiliarsubstrats beschrieben wurde (Annweiler et al., 2001, Rivas und Arvin, 2000). Das bestehende Wissen zur Transformation unter verschiedenen Redoxbedingungen aus den KORA-Projekten 2.1 und 2.4 sowie Literaturdaten sind in Tabelle 10 für die prioritären NSO-Heterozyklen und ihre Metaboliten zusammengefasst.

Einen entscheidenden Einfluss auf natürliche biologische Abbauvorgänge im Grundwasser hat dabei das Redoxpotenzial bzw. die Anwesenheit von Elektronenakzeptoren wie Sauerstoff, Nitrat, Mangan(IV), Eisen(III) und Sulfat. Unter aeroben Bedingungen werden die organischen Teerölinhaltsstoffe am schnellsten oxidiert. Innerhalb des Förderschwerpunktes KORA konnte gezeigt werden, dass sämtliche untersuchte NSO-Heterozyklen mit Sauerstoff als terminalem Elektronenakzeptor abgebaut werden (Projekte 2.1b, 2.4., Mundt et al., 2003).

Auch für die NSO-Heterozyklen gilt, dass die biologische Abbaubarkeit unter reduzierenden Bedingungen eingeschränkt ist. Dyreborg et al., 1997, und Zamfirescu, 2000, stellten fest, dass in anaerobem Grundwasser an dem ehemaligen Gaswerksstandort „Testfeld Süd" (s. Kap. C3, Fall 3) Dimethylbenzofurane die höchste Persistenz aufwiesen und sich praktisch wie ein konservativer Tracer verhielten. Diese Feststellung trafen auch Friocourt et al., 1982, im Falle der unter anaeroben Bedingungen sehr persistenten schwefelhaltigen Heterozyklen.

Die initiale (aerobe oder anaerobe) mikrobielle Transformation von PAK und NSO-Heterozyklen führt häufig zu einer Oxidation der jeweiligen Ausgangssubstanz. Es entstehen dabei Mono- und Dihydroxyverbindungen (z.B. 2-Hydroxychinolin, Dihydroxybenzofuran) sowie Mono- und Diketoverbindungen (z.B. Acridinon, Benzothiophen-2,3-dion) (Bohonos et al., 1977, Boyd et al., 1996, Pereira et al., 1988, Reineke et al., 2008). Unter anaeroben Bedingungen wurden initial zusätzlich Methylierungen beobachtet (z.B. Naphthalin → 2-Methylnaphthalin, Benzothiophen → Methylbenzothiophen) (Safinowski und Meckenstock, 2006, Safinowski et al., 2006).

Die Ringspaltung kann bei einigen NSO-Heterozyklen wie Benzothiophen und Chinolin sowohl am homozyklischen wie am heterozyklischen Ring geschehen, andere wie z.B. Indol werden ausschließlich an einem bestimmten (hier: heterozyklischen) Ring gespalten (Eaton und Nitterauer, 1994, Johansen et al., 1997b). Eine Übersicht zum Kenntnisstand mikrobieller Transformation bei verschiedenen Elektronenakzeptoren befindet sich in Tabelle 10.

Ebenfalls einen Einfluss auf die biologische Abbaubarkeit zyklischer Aromaten haben die Substituenten. Unpolare Alkylsubstituenten erhöhen in der Regel die Persistenz, während polare funktionale Gruppen wie Carboxylsubstituenten die biologische Abbaubarkeit fördern

(Fedorak und Westlake, 1981, Kuhn und Suflita, 1989, Pereira et al., 1987). Besonders persistent sind solche NSO-Heteroaromaten, bei denen das Heteroatom selbst oder das benachbarte Kohlenstoffatom durch einen Alkylsubstituenten blockiert ist, da an dieser Position oftmals der enzymatische Angriff erfolgt (Johansen et al., 1997b, Kuhn und Suflita, 1989, Reineke et al., 2005, Reineke et al., 2008).

Tabelle 10: Biologische Transformation der prioritären NSO-Heterozyklen und ihrer Metaboliten unter verschiedenen Redoxbedingungen (Bericht Projekt 2.1a + b, 2.4 sowie Literaturdaten, s. E1)

Verbindung	**Elektronenakzeptor**				
	O_2	**NO_3^-**	**Fe(III)**	**SO_4^{2-}**	**CO_2**
Acridinon	?	?	?	?	?
Benzofuran	+	-	+	+	-
Benzothiophen	+c	+c	+c	+c	+c
Carbazol	+	+	+	+	?
Chinolin	+	+	+	+	+
Chinolinon	+	+	+	+	+
Dibenzofuran	+	+	+/-	+	?
Dimethylbenzofurane	+	-	-	?	?
Dimethylchinoline	+	-	-	-	?
2-Hydroxybiphenyl	+	?	?	+	+
Isochinolin	+	+	-	+	+
Isochinolinon	+	-	+	+	+
Methylbenzofuran	+	+	-	?	?
Methylbenzothiophene	+	?	?	?	?
Methylchinoline	+	-/+	-/+	-/+	-/+
Methylchinolinone	+	-	-/+	-/+	?
Methyldibenzofurane	?	?	?	?	?
Methylisochinoline	?	?	?	?	?
Phenanthridinon	?	?	?	?	?
Xanthenon	?	?	?	?	?

\+ Transformation nachgewiesen
\- Transformation nicht nachgewiesen
-/+ Transformation in wenigen Fällen für einzelne Isomere nachgewiesen
+/- Transformation nicht immer bzw. nicht für alle Isomere nachgewiesen
? bislang nicht untersucht
c Transformation nur cometabolisch nachgewiesen

Eine weitere bislang noch wenig untersuchte Randbedingung ist der Abbau von Substratmischungen, wie sie häufig an teerölkontaminierten Standorten vorliegen. So wurde z.B. eine Inhibierung des Abbaus von Heterozyklen durch PAK und umgekehrt oder auch durch natürliche Grundwasserinhaltsstoffe wie Sulfid beobachtet (Licht et al., 1996, Meyer und Steinhart, 2000, Safinowski et al., 2006). Unadaptiertes Aquifermaterial weist ein deutlich geringeres Transformationspotenzial auf als über viele Jahrzehnte adaptiertes Material.

Nur ein Teil der bislang gesammelten Erkenntnisse zum biologischen Abbau von Teerölinhaltsstoffen geht auf Beobachtungen im Feld zurück. Viele der Studien wurden im Labor unter Anwendung von Einzelstoffen und/oder bakteriellen Reinkulturen durchgeführt. Laborstudien bieten eine vergleichsweise einfache Möglichkeit der Bilanzierung von Abbauprozessen und somit der Feststellung, ob ein Schadstoff lediglich transformiert oder tatsächlich vollständig mineralisiert wird. Eine alleinige Konzentrationsabnahme eines Stoffes im Feld kann nicht als Indiz eines biologischen Abbaus bewertet werden, da einerseits bei der Betrachtung am Messpunkt lediglich eine Verdünnung vorliegen kann und andererseits infolge eines tatsächlichen Abbaus Zwischenprodukte (Metabolite) gebildet werden können, die toxischer sind als die Ausgangssubstanz und unter den jeweiligen Redoxbedingungen nicht weiter transformiert werden. Unter Umständen kann jedoch durch einen Milieuwechsel von anaerob zu aerob an der Fahnenspitze eine weitere Mineralisierung von verbleibenden Schadstoffen oder Metaboliten erfolgen und sollte dementsprechend beachtet werden.

Teil B: Empfehlungen zur Einzelfallbearbeitung

Teil B: Empfehlungen zur Einzelfallbearbeitung

B1 Besonderheiten von Teerölgrundwasserverunreinigungen

Auf die Stoffspezifik, das Ausbreitungsverhalten und die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse wird an dieser Stelle nicht mehr eingegangen. Diese Punkte werden bereits ausführlich im Teil A dieses Leitfadens behandelt.

Bezüglich Art, Ausdehnung und voraussichtlicher Dauer einer Teerölgrundwasserverunreinigung bestehen gegenüber den vergleichsweise oft untersuchten und sanierten LCKW-Schäden einige erhebliche Unterschiede (s. Tabelle 11). Diese spielen für die nachfolgenden Ausführungen zur Berücksichtigung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen bei Teerölen im Grundwasser und der Aufstellung und Umsetzung eines MNA-Konzeptes eine große Rolle. Weitere Informationen zum Stoffverhalten der LCKW sind auch dem Leitfaden des TV 3 zu entnehmen.

Tabelle 11: Besondere Merkmale von Teerölgrundwasserverunreinigungen im Vergleich zu LCKW-Grundwasserverunreinigungen

	LCKW-GW-Verunreinigungen (Chem. Reinigungen, Metallverarbeitung)	**Teerölgrundwasser-verunreinigungen**
Stoffspektrum	wenig Einzelstoffe, einige Metaboliten, i.d.R. alle Stoffe nachweisbar	viele Einzelstoffe, viele Metabolite, nicht alle Stoffe nachweisbar
Quellen-„Architektur“	Ausbildung von Blobs und Pools als Sekundärquellen im gesättigten Grundwasserbereich	Ausbildung von Blobs, Pools als Sekundärquellen im gesättigten Grundwasserbereich, aufschwimmende Leichtphase möglich
Länge der Fahnen	bis zu einigen Kilometern	meist wenige hundert Meter
Messbarkeit der Rückbildung der Fahne nach Quellensanierung	Rückbildung in wenigen Jahren messbar	Rückbildung in wenigen Jahren kaum messbar
Zeitskala zur Auflösung von sekundären Quellbereichen (Pools, Blobs)[1]	wenige Jahre bis Jahrzehnte	Jahrzehnte bis Jahrhunderte
Dominierende Abbauprozesse	Reduktive Dechlorierung	Oxidation im aeroben und anaeroben Milieu, Sorption, Bildung von neR

1 s. Grathwohl, 2001

B2 Empfehlungen zur systematischen Vorgehensweise

B2.1 Einleitung / Begriffe

Die Einbeziehung von NA-Prozessen bei der Altlastenbehandlung beginnt ab der Stufe der Detailuntersuchung (s. LABO, 2005). Die Tabelle 12 gibt eine Übersicht über die in den folgenden Kapiteln dargestellte stufenweise Berücksichtigung von NA-Prozessen. Ausführlich sind die Bearbeitungsstufen auch in den KORA-Handlungsempfehlungen dargestellt. Da aufgrund der langsam verlaufenden Transformationsprozesse bei Teerölkontaminationen die Ergebnisse des Grundwassermonitorings als Datenbasis für die weitere Entscheidungsfindung von erheblicher Bedeutung sind, werden die damit verbundenen Aufgaben hier ebenfalls dargestellt. Darüber hinaus wird auch der für die einzelnen Stufen geschätzte Zeitaufwand aufgezeigt.

Tabelle 12: Stufenweise Berücksichtigung von NA-Prozessen bei Teerölaltlasten mit Darstellung der jeweils durchzuführenden Grundwassermonitoringaufgaben und des geschätzten Zeitaufwandes

Stufe	Bezeichnung	Allgemeine Aufgaben	Spezifische Aufgaben des Grundwassermonitoring bzw. des -messnetzes	Zeit-aufwand [ca. a]
I	Prüfung der Voraussetzungen für MNA	Identifizierung und Quantifizierung von Quellbereichen, ggf. deren Beseitigung/Minimierung, erste Fahnenabgrenzung	Bestandsaufnahme der Messstellen und -unterlagen, Beschreibung der Hydrodynamik und möglicher Einflussgrößen	0,5 -1
II	Spezifische Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von NA	Standortspezifischer Nachweis von NA-Prozessen, räumliches und zeitliches Monitoring, Nachweis der Frachtreduktion, konzeptionelles Standort- und Prozessmodell, Schaffung der ersten Datenbasis für die Prognose	Analyse von Messstellendefiziten, Prüfung und ggf. Erweiterung des Messnetzes, Frachtermittlung in mind. zwei Kontrollebenen	1-3
III	Prognose und Entscheidungen über MNA	Erstellung und Auswertung des Prognosemodells und ggf. Anpassung, Erstellung eines MNA-Konzeptes und des MNA-Überwachungsplanes /Inkraftsetzen des MNA-Konzeptes	Festlegung von Überwachungsstellen und -intervallen	(5-10)[1]
IV	Überwachung und Abschlusskontrolle (MNA)	Beweissicherung, SOLL-IST-Vergleich (Überprüfung der Prognose und der Abbruchkriterien)	Langfristmessnetz, Sicherung und Unterhalt der festgelegten Messstellen	unbefristet[2]

1 Bei Durchführung einer Schadstofftransportmodellierung mit mehreren Leitsubstanzen kann der angegebene Zeitraum verkürzt werden. Sollte eine mathematisch gestützte Prognose mithilfe einer Schadstofftransportmodellierung als nicht ausreichend und/oder zielführend für die Festlegung/Inkraftsetzung des MNA-Konzeptes gewertet werden, ist der Zeitraum als ungefähres Maß anzusehen. Die Stufe III sollte dann solange durchgeführt werden, bis Trends erkennbar werden. Danach können die Monitoringintervalle wieder vergrößert werden (Übergang zur Stufe IV)

2 Bei Erreichen der Zielvorgaben kann das Monitoring nach zweimaliger Erfolgskontrolle eingestellt werden.

Die für die Stufen jeweils angegebenen Zeitaufwände leiten sich aus den bisher gemachten Erfahrungen an den vier untersuchten Standorten ab und können bei anderen Projekten variieren. Stufe II und Stufe III sind dabei nicht als starr voneinander abzugrenzende Phasen zu betrachten, sondern als iterativ fortschreitender Erkenntnisprozess, an dessen Ende das Inkraftsetzen eines MNA-Konzeptes mit oder ohne aktive Sanierungsmaßnahmen oder das alleinige Durchführen aktiver Sanierungsmaßnahmen steht.

B2.2 Stufe I: Prüfung der Voraussetzungen für MNA

In einem ersten Schritt ist für die standortrelevanten Kontaminanten das stoffspezifische NA-Potenzial auf der Grundlage des Kenntnisstandes von Wissenschaft und Technik zu bewerten (s. Kap. 6 der Handlungsempfehlungen). Eine weitere Betrachtung von MNA als Standortoption ist danach nur sinnvoll, wenn für die standortrelevanten Kontaminanten ein signifikantes stoffspezifisches NA-Potenzial festgestellt wird.

Bei Teerölaltlasten im Grundwasser ist davon auszugehen, dass ein Potenzial für NA-Prozesse immer vorliegt (s. Kap. A4.1 mit den dabei erwähnten Besonderheiten). Bei der Betrachtung der Signifikanz dieses stoffspezifischen NA-Potenzials ist nach LABO, 2005, folgender Grundsatz zu beachten:

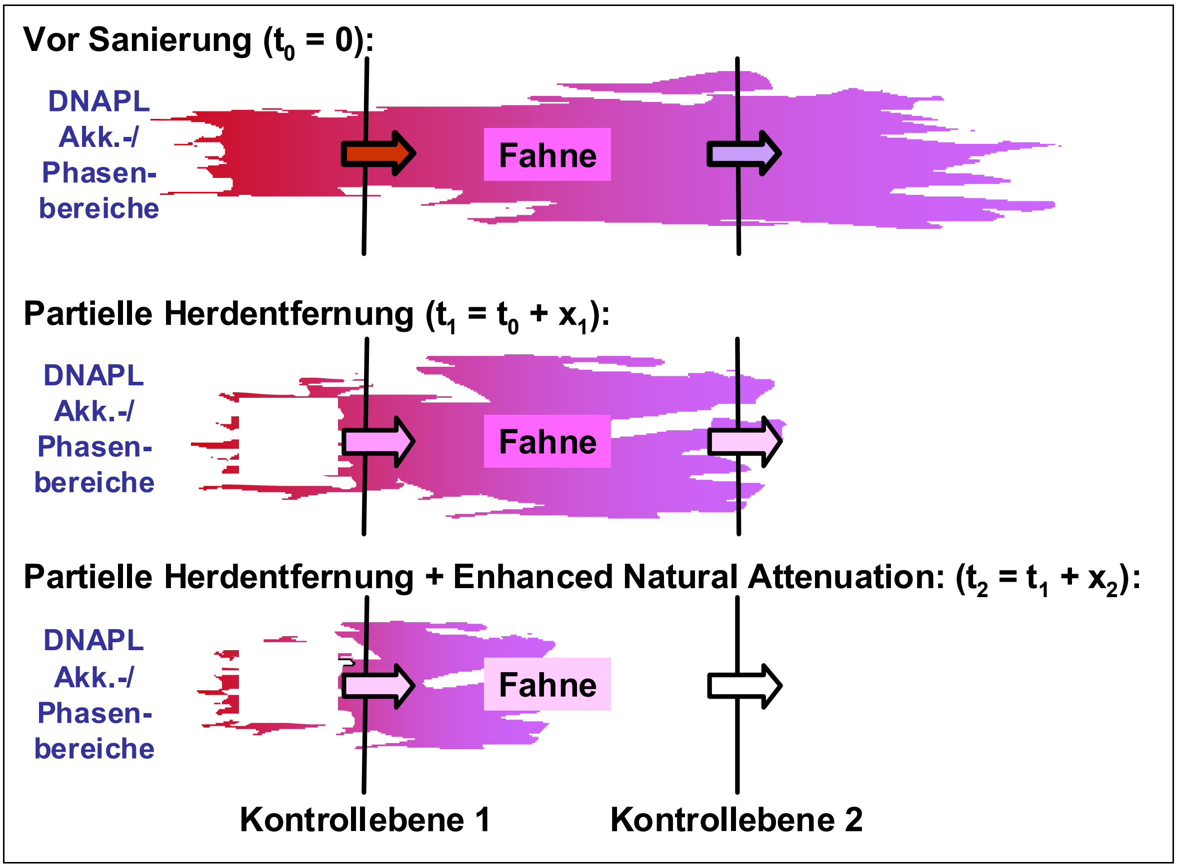


Abbildung 5: Wirkungsweise von partieller Herdentfernung mit und ohne Unterstützung durch ENA-Maßnahmen auf die Fahne (verändert nach Annable und Brusseau, 2005, und EPA, 2003)

„Für ein MNA-Konzept ist es i.d.R. notwendig, die Schadstoffmenge in und/oder den Austrag der Schadstoffe aus der Quelle durch Sanierungsmaßnahmen zu reduzieren (Quellen-sanierung). Damit sollen Gefahren für das bisher unbelastete Grundwasser oder für weitere

Schutzgüter abgewendet werden und/oder der Zeitraum der Existenz des Grundwasserschadens maßgeblich verkürzt werden."

Damit kommt dem System „Quelle-Fahne" und dessen Wechselwirkungen bei der Betrachtung der Wirksamkeit natürlicher Schadstoffminderungsprozesse eine große Bedeutung zu. Die Wirkungsweise der auch als „partielle Herdentfernung" bezeichneten Sanierung bzw. teilweisen Entfernung von Quellbereichen auf die Entwicklung einer Schadstofffahne ist schematisch in Abbildung 5 dargestellt. Zu beachten sind dabei die unterschiedlich angegebenen Zeiträume der Wirkungsweise der jeweiligen Maßnahmen im Vergleich zum Ausgangszeitpunkt vor der Sanierung bzw. vor der partiellen Herdentfernung.

Für eine signifikante Reduktion von Konzentrationen und Frachten im Grundwasserabstrom teerölkontaminierter Standorte müssen mindestens 90 % der Quellmasse entfernt worden sein (Eberhardt et al., 1998, Grathwohl, 1998). Für die Beurteilung der Quellstärke, d.h. der Stoffnachlieferung aus vorhandenen oder teilsanierten Quellbereichen in das System „Fahne", ist zunächst eine möglichst genaue orts- und dann mengenmäßige Identifizierung der Quelle notwendig. Dazu stehen verschiedene Methoden zur Verfügung (s. Kap. B3.1).

An Gaswerks- und Holzimprägnierstandorten ist die o.g. Anforderung zur Quellensanierung für den Bereich der ungesättigten Zone i.d.R. erfüllt bzw. erfüllbar, da die Schadensherde in der Regel gut lokalisierbar sind (s. Kap. C4). Auf Kokerei- oder Zechenstandorten können diese Anforderungen unter Umständen nur sehr eingeschränkt erfüllt werden, da Abbruchmaßnahmen aus früheren Jahrzehnten nicht unter dem Aspekt der heute gültigen Standards der Altlastensanierung durchgeführt wurden (s. Kap. C2). Hier ist nur mithilfe einer Einzelfallprüfung zu klären, welche Schadensherde oder Schadensherdbereiche mit verhältnismäßigem Aufwand beseitigbar sind.

Ein weiteres Problem stellen so genannte **Sekundärquellbereiche** dar. Diese bestehen meist aus abgesunkener, akkumulierter DNAPL-Teerölphase im Grundwasser oder so genannten „Schmierzonen" im Grundwasserschwankungsbereich. Generelle Aussagen zur Einordnung solcher Bereiche in ein MNA-Konzept sind aufgrund der unterschiedlichen Standortbedingungen kaum möglich. Im Kapitel A4.2.1 ist der aktuelle Kenntnisstand zu dieser Thematik dargestellt. Solche Bereiche dürfen jedoch nicht außer Acht gelassen werden, besonders dann, wenn es sich um tief abgesunkene, mit invasiven Mitteln kaum behebbare Bereiche handelt (s. Kap. C4).

Als weitere wesentliche prinzipielle Voraussetzung in Stufe I sind grundlegende Kenntnisse zu den geologisch-hydrogeologischen Standortverhältnissen anzusehen. Die zu diesem Zeitpunkt bereits vorliegenden Informationen und Daten zum Standort werden ausgewertet und es wird ein **konzeptionelles Standort- und Prozessmodell** aufgebaut. Dieses umfasst

- das hydrogeologische Strukturmodell mit den Mindestinformationen:
  - Hydrogeologisches Parametermodell
  - Hydrogeologischer Aufschlussdatenspeicher mit Stratifizierung der Aufschlüsse nach dem hydrogeologischen Normalprofil
  - Visualisierung der Grundwasserleiter/Stauer-Geometrie mit Verbreitungskarten und Schnitten, optional mit 3D-Darstellungen
- das hydrogeologische Parametermodell mit Informationen zu Durchlässigkeit und Speichereigenschaften der Grundwasserleiter
- Informationen zu Wasserbilanz und Randbedingungen (Grundwasserneubildung, Einzugsgebiete, Grundwassernutzungen, Wechselwirkung mit Oberflächengewässern)
- Hydrodynamische Informationen (Grundwasserfließrichtungen, Filter- und Abstandsgeschwindigkeiten, hydraulische Verbindungen zwischen den Grundwasserleitern usw.)

- Hydrogeochemische Informationen
  - räumliche Ausdehnung der Quellbereiche
  - räumliche Ausdehnung der Fahne
  - Verbreitung von Elektronenakzeptoren und Schadstoffabbauprodukten in der Fläche und über die Teufe, mit denen Abbauprozesse und Redoxzonen identifiziert werden können
  - Experimentelle Arbeiten zur Prozessidentifizierung

Für die oben genannte Bearbeitung wird der Leitfaden der Fachgruppe Hydrogeologie der Deutschen Geologischen Gesellschaft „Hydrogeologische Modelle“ (FH-DGG, 1999) als methodisches Instrumentarium empfohlen. Die Informationen zum Aufbau des konzeptionellen Standort- und Prozessmodells sind aus den in der Regel am Standort bereits vorhandenen Messstellen und Erkundungsergebnissen sowie aus regionalgeologischen Kenntnissen (Aufschlussdatenspeicher der geologischen Landesämter, hydrogeologische Karten, Wasserstands- und Beschaffenheitsdaten der Landesmessnetze) zu entnehmen.

Das Standortmodell wird im Zuge weiterer Untersuchungsmaßnahmen (s. Kap. B2.3) laufend überprüft und ergänzt. In besonderer Weise haben sich dabei mit unterschiedlichen Methoden parallel verlaufende Untersuchungen zur Hydrodynamik als sinnvoll erwiesen, da die unmittelbaren lokalen Verhältnisse und die Heterogenität der Fließdynamik einen erheblichen Einfluss auf die NA-Prozesse haben.

In Stufe I ist außerdem zu prüfen, ob ein MNA-Konzept aus Gründen, die nicht oder nicht primär mit der Wirksamkeit der NA-Prozesse im Zusammenhang stehen, von vornherein ausscheidet. Solche **Ausschlusskriterien** für MNA an Teerölaltlasten können sein:

- bestehende Nutzungskonflikte, insbesondere der Grundwassernutzung, am oder in der Nähe des Standortes aufgrund der bestehenden Teerölgrundwasserverunreinigung
- bestehende und unmittelbar zu erwartende Beeinträchtigungen von Trink- oder Brauchwasserfassungen und Oberflächenwasser
- Investitionsabsichten, die mit Eingriffen in den Boden oder das Grundwasser verbunden sind
- Wunsch nach Minimierung des „Inanspruchnahmerisikos“ seitens des Eigentümers.

B2.3 Stufe II: Spezifische Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von NA

In der Stufe I werden die prinzipiellen Voraussetzungen für MNA geprüft. Im Ergebnis der Stufe II ist gemäß LABO-Positionspapier (LABO, 2005) der standortspezifische Nachweis zu führen, dass die natürlichen Selbstreinigungsprozesse im Untergrund wirksam sind.

Zunächst sollte in dieser Stufe II eine **Defizitanalyse** bisheriger Unterlagen und Gutachten im Falle bereits durchgeführter Untersuchungsschritte beinhalten. Dies können insbesondere vorliegende Gutachten zur Detailuntersuchung, die sich ggf. auch schon ansatzweise mit natürlichen schadstoffmindernden Prozessen auseinandergesetzt haben, sein. Die so ermittelten Defizite (s. Tabelle 13) können dann die Grundlage für die Planung der notwendigen Untersuchungen in der Stufe II bilden.

Tabelle 13: Inhalte der Defizitanalyse in Stufe II

Defizite	Beseitigung / Ziele	Hinweise (A)/ Methoden (B)/ Anhang (E)
nur PAK/BTEX Stoffspektrum bekannt	Untersuchungen auf Prioritätenlisten PAK und NSO-HET	A3 B3.2.1 E5.2
kaum erkundete Teerölquellen	Nacherkundung	B3.1
Fahnenausdehnung PAK/ NSO-HET unbekannt	Festlegung zusätzlicher Grundwassermessstellen, Aufbau von Kontrollebenen/Fahnenverhalten	B3.2
keine Kenntnis über standortspezifisches Abbauverhalten	Gewinnung von Aussagen zum Abbau/Gewinnung biokinetischer Prozessparameter	B3.3, B3.4
keine Kenntnis über standortspezifisches Rückhaltevermögen	Gewinnung von Aussagen zum Rückhalt, von Parametern zur Sorptionskapazität, zu Bindungsformen und zur Bindungsverteilung	A4.2, B3.3.2
keine Frachtbetrachtung/ -ermittlung	Frachtermittlung/Quantifizierung der Prozesse	B3.4

Nach Abschluss der Defizitanalyse sind folgende Standortuntersuchungen (sofern sie nicht oder Teile davon bereits vorliegen) zum Nachweis der Wirksamkeit von NA durchzuführen. (In Klammern sind die jeweiligen Kapitel des Leitfadens mit Übersichten zu den rezenten Untersuchungs- und Beurteilungsmethoden angegeben)

- Charakterisierung der Schadherde und Quelle(n) (s. Kap. B3.1)
- Charakterisierung der Schadstofffahne (s. Kap. B3.2)
- Qualitativer Nachweis von NA (s. Kap. B3.3)
- Qualitativer und quantitativer Nachweis von NA (s. Kap. B3.4)

Zur Auswahl der jeweiligen Methoden sind die einleitenden Hinweise des Leitfadenteils B3 und in den Übersichten selbst zu beachten.

Nach Aufbau des **konzeptionellen Standortmodells** in der Stufe I erfolgt jetzt eine detaillierte Ermittlung zur Geometrie von Quellen und Fahnen sowie zur Wirksamkeit der NA-Prozesse. Bei einer übersichtlichen hydrodynamischen Situation und geringer Grundwasserleitermächtigkeit (≤ 5 m) kann dies sofort durch Setzen von Grundwassermessstellen und dem damit verbundenen Ausbau des Grundwassermessnetzes erfolgen. Wenn jedoch eine komplizierte Grundwasserleitergeometrie und hydrodynamische Situation bzw. größere Grundwasserleitermächtigkeiten vorliegen, dann sind hierfür andere Methoden zu empfehlen (z.B. „Direct-Push“-Methoden), mit denen in größerem und kostengünstigerem Umfang detaillierte Informationen zur Schadstoffverbreitung erhalten werden können.

Im Falle einer Entscheidungsfindung für ein MNA-Konzept, d.h. wenn die standortbezogenen Anforderungen erfüllt sind, schließt sich Stufe III: „Prognose und Entscheidung über MNA“ an. Dabei ist festzulegen, ob MNA:

- als alleinige Maßnahme weiter verfolgt wird (B2.5.1) oder
- als Komplementärmaßnahme in die Sanierungsstrategie eingebunden wird (B2.5.2).

Einzelheiten dazu sind den KORA-Handlungsempfehlungen zu entnehmen. Ebenfalls beginnt mit dieser Stufe die Schaffung einer systematischen Datenbasis zu den Prozessen und Überwachungsergebnissen als Grundlage für die Prognose.

B2.4 Stufe III: Prognose und Entscheidung über MNA

Stufe III besteht aus folgenden Teilaufgaben:

- Erstellung und Auswertung des Prognosemodells sowie ggf. dessen Anpassung,
- Erstellung eines MNA-Konzeptes und des MNA-Überwachungsplanes,
- Inkraftsetzen des MNA-Konzeptes.

Ohne eine Prognose der Schadstoffausbreitung im Grundwasser sind die Anforderungen an ein MNA-Konzept nicht erfüllt (s. KORA-Handlungsempfehlungen). Dies bedingt die Kenntnis der Migrations- und damit auch der NA-Prozesse. Die Prognose muss dabei aber nicht zwingend auf der Basis eines mathematisch-numerischen Modells erfolgen.

Weiterhin sind in der Stufe III Beurteilungskriterien festzulegen, anhand derer festgestellt werden kann, ob die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse dauerhaft und nachhaltig in der prognostizierten Weise wirken oder ob diese temporär oder langfristig so gestört werden, dass vom MNA-Konzept teilweise oder ganz abgewichen werden muss (s. LABO, 2005: *“Im Rahmen des MNA-Konzeptes sollte der Pflichtige auch darlegen, wie die weiteren Handlungsschritte aussehen, wenn die Überwachungsergebnisse eine Abweichung von der Prognose anzeigen und damit die Schadstoffminderungsprozesse nicht in dem Maße ablaufen, wie sie ursprünglich für das MNA-Konzept angenommen wurden.“*).

Es sind demzufolge Beurteilungskriterien zu entwickeln, anhand deren Messungen und den dabei beobachteten Veränderungen Maßnahmen abgeleitet und durchgeführt werden können. Folgende Beurteilungskriterien können (neben weiteren möglichen einzelfall-spezifisch festzulegenden Kriterien) für die Bewertung der Wirksamkeit der NA-Prozesse bei Teerölaltlasten herangezogen werden (s. Tabelle 14):

- **Konzentration an einer Prüfstelle im Grundwasserströmungsfeld**. Dies kann z.B. eine Grundwassermessstelle sein, die in der Nähe der vermuteten Fahnenspitze eines PAK- bzw. NSO-HET-Leitschadstoffs (z.B. Acenaphthen oder Dibenzofuran) liegt. Die Festlegung einer SOLL-Konzentration, die dann später mit der gefundenen IST-Konzentration verglichen wird, kann auch als prozentuale Größe oder Vielfaches von einem Erwartungswert oder vom gegenwärtig gemessenen Wert festgelegt werden.
- **Räumliche Ausdehnung eines oder mehrerer Schadstoffe**. Die Ergebnisse des Grundwassermonitorings werden dabei grundwasserleiter- bzw. horizontbezogen und sequenziell, d.h. stichtagbezogen mithilfe geostatistischer Verfahren interpoliert. Art und Möglichkeit der Interpolation hängen stark von der Anzahl und vom Abstand der Probenahmeorte im Grundwasserleiter bzw. -horizont ab. Bei der Anwendung und Interpretation von Interpolationsverfahren wie dem Kriging ist zu beachten, dass die interpolierte ggf. stetige Schadstoffverteilung nicht zwingend die tatsächliche Fahnen-verbreitung repräsentieren muss. Die Bedeutung eines solchen Vorgehens liegt eher in der Wiederholung (bei gleicher Messstellenanzahl und Probenahmebedingungen) und der möglichen Detektion von Veränderungen in der daraus in Ansätzen erkennbaren „Fahnengestalt“.
- **Fracht** an einer Kontrollebene oder **Frachtreduktion** zwischen zwei Kontrollebenen.
- Abstand der Front des Grundwasserschadens von einem Schutzgut/Schutzobjekt/ Rezeptor (z.B. Oberflächengewässer).

Als Abschluss der Stufe III erfolgt die Entscheidung der zuständigen Vollzugsbehörde über MNA.

B2.5 Stufe IV: Überwachung und Abschlusskontrolle

Kernelement der Stufe IV ist der SOLL-IST-Vergleich der Erwartungswerte mit der tatsächlichen Situation. Dies kann anhand der in Tabelle 14 dargestellten Kriterien erfolgen. Diese Kriterien können und sollten im Bedarfsfall unter Berücksichtigung der in Kapitel B2.5.1 genannten Überwachungselemente ortskonkret untersetzt und ergänzt werden.

Für die Bewertung und Beurteilung der Wirksamkeit der NA-Prozesse kann, ausgehend von den vorher dargestellten Beurteilungskriterien, das folgende Handlungsschema abgeleitet werden (s. Tabelle 14). Es ist nicht zwingend erforderlich und auch im Einzelfall nicht geboten, alle Kriterien anzuwenden, da der Untersuchungsaufwand relativ hoch sein würde. Mindestens sollten aber zwei der genannten Kriterien turnusmäßig betrachtet werden, bis eine endgültige Entscheidung zum Einstellen der Fallbearbeitung erfolgt. Damit soll auch gewährleistet werden, dass nicht nur eine Überwachung von Konzentrationen an einzelnen Probenahmestellen erfolgt und damit eine mögliche Fehlinterpretation hinsichtlich der Wirksamkeit der NA-Prozesse − z.B. Missdeutung des Konzentrationsrückgangs durch Verdünnung als Frachtreduktion − erfolgt. Dies widerspräche den Vorgaben des LABO-Positionspapiers (LABO, 2005). Der Beurteilungsturnus sollte sich nach den vorhergehenden Ergebnissen richten.

Überwachungen der Grundwasserbeschaffenheit bei Teerölaltlasten im Rahmen von MNA-Konzepten sind mittel- bis langfristig anzulegen (s. Tabelle 12). Daher muss sich auch mit der Frage beschäftigt werden, in **welcher Weise mit den anfallenden Grundwassermonitoringergebnissen** umgegangen wird, d.h. wie diese und durch wen diese „verwaltet“ und ausgewertet werden (Datenmanagement, s. Handlungsempfehlungen). I.d.R. würde dies dem Pflichtigen gemäß BBodSchG im Rahmen von Eigenkontrollmaßnahmen zufallen. Da dieser selten über die notwendige fachliche Qualifikation verfügt, Grundwassermonitoringdaten zielgerichtet aufbereiten und auswerten zu können, würde er sich eines geeigneten Gutachters bedienen. Ein entsprechendes Datenmanagementkonzept sollte auf jeden Fall Bestandteil des MNA-Konzeptes bzw. des MNA-Überwachungsplanes sein. Bewährt hat sich in Fällen, bei denen bereits langjährig Umweltdaten erhoben werden, die Verwendung EDV-gestützter Umweltinformationssysteme (UIS). Dies eröffnet auch prinzipiell die Möglichkeit des „einfacheren Gutachterwechsels“, da entsprechende Datenbanken entweder komplett auf Datenträger oder die Daten nach Beschaffung der entsprechenden Software transferiert werden können. Der Aufwand der Aufbereitung historischer und in verschiedenen Medienformen abgelegter Daten kann enorm sein und nicht mehr beherrschbar werden. Nur durch ein konsequentes mehrjähriges, qualitätsgerechtes und in sich konsistentes Monitoring sind die für die Bewertung der NA-Prozesse innerhalb eines MNA-Konzeptes notwendigen Informationen zu gewinnen. Dabei spielt auch das oben erwähnte Datenmanagement eine wichtige Rolle.

Tabelle 14: Beurteilungskriterien, deren mögliche Merkmale und Auswirkungen auf zu ergreifende weitere Maßnahmen innerhalb eines MNA-Konzeptes (Stufe IV) für Teerölaltlasten

Kriterium	**Merkmale der Kriterien = Abweichung/Veränderung von den vorherigen Untersuchungszeitpunkten (SOLL-IST-Vergleich)**		
Konzentration an einer Prüfstelle X (z.B. Messstelle nahe der Fahnenspitze)	sinkt/ unverändert	steigt*	steigt stark*
Räumliche Ausdehnung eines oder mehrerer Schadstoffe	unverändert/ stationär	vergrößert sich*	vergrößert sich stark*
Frachtreduktion zwischen zwei Kontrollebenen	unverändert/ steigt	verringert sich/ steigende Frachten oder unklar	kaum Frachtreduktion/ stark steigende Frachten
Abstand der Front des Grundwasserschadens zum Schutzobjekt/Rezeptor	Steigt	verringert sich	Rand erreicht
Zu ergreifende Maßnahmenkette oder Maßnahme [M1-M3]	M 1, einfache Überwachung von Leitparametern	M 2, z.B. Prozessüber-wachung, Überarbeitung Prognosemodell	M 3, z.B. Planung von Sanierungs-maßnahmen

* der Unterschied zwischen z.B. „steigt“ und „steigt stark“ ist standortspezifisch zu definieren und im MNA-Konzept festzulegen.

B2.5.1 MNA als alleinige Option

Wird MNA als alleinige Maßnahme durchgeführt, fokussieren alle weiteren Schritte auf Überwachungsmaßnahmen. Dabei steht die Überwachung der Grundwasserbeschaffenheit im Vordergrund (s. Kap. B3.2.2, B3.2.4). Kernstück des MNA-Konzeptes ist in diesem Fall der **MNA-Überwachungsplan**. Der MNA-Überwachungsplan baut, da er prozessorientiert entwickelt und durchgeführt werden muss, auf die wesentlichen NA-Prozesse bei Teerölaltlasten auf (s. Kap. A4). Neben der Untersuchung, Dokumentation und Auswertung der Grundwasserbeschaffenheit werden im Folgenden weitere prozessrelevante Überwachungselemente bei Teerölaltlasten benannt:

- Beobachtung von Veränderungen des Versiegelungsgrades (Die Zufuhr von Elektronenakzeptoren für den biologischen Abbau kann gestört/unterbrochen werden.)
- Beobachtung von Veränderungen in der den Standort umgebenden Landnutzung (z.B. Änderungen der Zufuhr von Düngemitteln als direkter oder indirekter Lieferant für Elektronenakzeptoren)
- Beobachtung von Veränderungen von Oberflächenwasserableitungen in das Grundwasser
- Im Einzelfall Beobachtungen der Sickerwasserbeschaffenheit
- Beobachtung von Veränderungen der Hydrodynamik (veränderte Randbedingungen, Grundwasserentnahmen)

- Beobachtung des geochemischen Milieus im Grundwasser selbst
- Beobachtung von Veränderungen/Trends der Schadstoffkonzentrationen an einzelnen Messstellen.

B2.5.2 Einbindung von MNA als Komplementärmaßnahme in die Sanierungsstrategie

Ziel der Sanierungsuntersuchung ist die einzelfallbezogene Ermittlung von technisch geeigneten, rechtlich zulässigen und verhältnismäßigen Sanierungsszenarien zur Beseitigung, Verminderung oder Verhinderung der vorhandenen Gefahr unter Berücksichtigung der planungsrechtlich zulässigen Nutzung des Standortes. Die Sanierungsuntersuchung muss die zuständige Ordnungsbehörde sowie den Verpflichteten in die Lage versetzen, durch Variantenvergleich ein geeignetes Sanierungsszenario auswählen zu können, das ein Erreichen der geforderten Sanierungsziele gewährleistet.

Grundlagen und Arbeitshilfen zur Durchführung einer Sanierungsuntersuchung sind z.B. in LfUG Sachsen, 1999, und LUA Nordrhein-Westfalen, 2000, ausführlich dargestellt. Wichtig sind dabei die verschiedenen ingenieurtechnischen Eignungsuntersuchungen sowie die Bewertung der Kosten und Nutzen-Aspekte. Die Sanierungsszenarien setzen sich üblicherweise aus einzelnen oder ganzen Verfahrenselementen zusammen, wobei die natürliche Selbstreinigung als ein Element Berücksichtigung finden kann. Die verschiedenen Varianten sind zu vergleichen und auch unter Berücksichtigung der alleinigen Wirkung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen („NULL“-Szenario im Hinblick auf aktive Maßnahmen) zu bewerten. Dies bedeutet auch, ggf. negative Einflüsse geplanter Dekontaminations- und Sicherungsmaßnahmen auf natürliche Schadstoffminderungsprozesse mit einzubeziehen (z.B. Milieuwechsel von anaeroben zu aeroben Verhältnissen bei Auskofferungsmaßnahmen).

B3 Übersichten zu Untersuchungs- und Beurteilungsmethoden

Der folgende Teil des Leitfadens gibt eine Übersicht über rezente Untersuchungs- und Beurteilungsmethoden für MNA an Teerölaltlasten. Umfangreiche Beschreibungen zur Anwendung der Methoden werden dabei nicht vorgenommen. Hier wird an den jeweiligen Stellen auf die weiterführende Literatur oder den Anhang verwiesen. Im Anhang sind dann die im KORA-Themenverbund 2 angewendeten, entwickelten oder weiterentwickelten Methoden dargestellt, die nach Meinung der Autoren in der Praxis Anwendung finden. Einen Überblick von Verfahren, Techniken und Methoden, die im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes KORA von den verschiedenen Projekten eingesetzt wurden, ist auch in der KORA-Methodensammlung zusammengestellt.

Die Auswahl einer oder mehrerer Untersuchungs- und Beurteilungsmethoden hat in jedem Fall unter den jeweils vorherrschenden geologisch, hydrogeologischen und geochemischen oder sonstigen Standortbedingungen zu erfolgen. In den Übersichten zu den Methoden ist daher keine abschließende Wertung vorgenommen, sondern es sind Anwendungshinweise und Limitationen der einzelnen Methoden aufgezeigt.

Die Zusammenstellung erhebt außerdem nicht den Anspruch, eine abschließende und ausschließliche Auswahl aller möglichen Methoden im Zusammenhang mit der Beurteilung natürlicher Schadstoffminderungs- und Migrationsprozesse im Grundwasser zu sein. Vielmehr soll ein aktueller Überblick gegeben werden, der nach Überzeugung der Autoren fortgeschrieben werden wird.

Für die Untersuchung und Beurteilung von NA-Prozessen an Teerölaltlasten wurde eine Gliederung in folgende Methodenkomplexe vorgenommen:

- Charakterisierung der Schadherde und Quelle(n)
- Charakterisierung der Schadstofffahne
- Qualitativer Nachweis von NA
- Qualitativer und quantitativer Nachweis von NA

Im Methodenkomplex Charakterisierung der Schadstofffahne sind Hinweise zur Grundwassermessnetzgestaltung enthalten, die nicht im engeren Sinne als Methode zu verstehen sind, sondern aus den Erfahrungen an den Referenzstandorten resultieren.

B3.1 Charakterisierung der Schadherde und Quelle(n)

Die Möglichkeiten zur vollständigen räumlichen Charakterisierung und Abgrenzung der Schadherde sind technisch und kostenseitig begrenzt, insbesondere auch bei abgesunkener DNAPL-Teerölphase. Das Erreichen und Kartieren solcher Bereiche ist teilweise nur mit lagerstättengeologischen Methoden möglich. Bei der Altlastenbearbeitung/MNA-Bewertung ist daher immer ein Kompromiss zwischen Aufwand und erreichbarer Genauigkeit zu suchen. Nachfolgend sind einige Methoden genannt, die sich in der Praxis prinzipiell bewährt haben (s. Tabelle 15). Ihr Einsatz sollte einzelfallspezifisch und unter Berücksichtigung der geologisch-hydrogeologischen Situation sorgfältig abgewogen werden. Spezielle Felduntersuchungen zur Charakterisierung von Quellbereichen wurden im Rahmen der Forschungsvorhaben an den Referenzstandorten nicht durchgeführt bzw. weiterentwickelt. Dem Leitfaden des TV 1 sind im Kapitel B3.1 und im Leitfaden des TV 3 im Kapitel B3.2 Hinweise zu derartigen Methoden und deren Einsatzspezifika zu entnehmen.

Tabelle 15: Methodengruppen zur Charakterisierung der Schadherde und Quelle(n), eingeschränkt anwendbare Methoden sind *kursiv* gekennzeichnet (s. auch Leitfaden TV 1 und TV 3, Teil B3)

Methodengruppen	**Methoden für Teerölkontaminationen**	**Prinzipieller Einsatzzweck**	**Bewertung des Aufwandes und der Einsatzgrenzen**
Grundwasserprobenahme an bestehenden Messstellen	*Probenahme mit kontinuierlicher Förderung im Drucksystem (*DVWK, 1997*)*	*Ermittlung repräsentativer Schadstoffkonzentrationen im Messstellenumfeld, teilweise direkte Phasendetektion*	*Aussage über die Quellbereiche nicht oder nur eingeschränkt möglich*
Geophysikalische Interpretationsverfahren	*Vertikale geoelektrische Widerstandstomografie*	*Beschreibung/Abgrenzung der räumlichen (Teeröl-) Phasen-Verteilung*	*sehr eingeschränkte Anwendung auf DNAPL; als Mehrbohrlochuntersuchungen oder als Ergänzungen zur Lokalisation von Störungszonen*
In-situ Direct-Push-Verfahren (mit Probenahme oder on-site Messung)	Methoden mit Probenahme z.B. on-site-Messung: LIF/ROST-Sonde (s. Kap. E5.4 und KMS 1.1.1, 1.1.2)	Bestimmung/ Interpretation der vertikalen Teerölphasenverteilung	Mittel-/grobkiesige Sedimente sowie Festgestein nicht sondierbar. Semiquantitative Methode, da die Lithologie/Sediment Einfluss auf die Signalhöhe hat.
Feststoffprobengewinnung und -untersuchung	Feststoffanalytik nach z.B.: DIN ISO 18287, 2006 oder DIN ISO 13877, 2000	Bestimmung/Untersuchung der vertikalen Teerölverteilung, Bestimmung von DNAPL-Quellbereichen und -akkumulationen	genormte Standverfahren
Verteilungstracertest	Partitioning tracer test (PTT) Interfacial tracer test (ITT) (Istok et al., 2002, Piepenbrink, 2007) Partitioning interwell tracer tests (PITT, Moreno-Barbero et. al., 2007)	Beschreibung/Abgrenzung der räumlichen (Teeröl-) Phasen-Verteilung (Volumen und Oberfläche)	Mehrbrunnentests (vereinzelt Einzelbrunnentests) in der Regel komplizierte Interpretation, evtl. Kinetikeffekte
Integrale Erkundungsverfahren	Immissionspumpversuche direkter Abstrom des Schadensherdes bzw. der Quelle (s. Kap. E5.5, KMS 1.2.1)	Bestimmung der Quellstärke (integraler emittierter Massenfluss)	Aufwand stark vom Einzelfall abhängig, Einsatzgrenzen bei Aquiferen mit geringer Durchlässigkeit; stark retardierenden Substanzen, und bei Aquiferen die limitierend hohe Pumpraten erfordern
Messung natürlicher Radionuklide im Grundwasser	$Radon^{222}$ (Semprini et al., 2000, Schubert et al., 2002 und KMS 1.1.7)	Lokalisierung von residualen DNAPL-Phasen	sehr kosteneffizient, logistischer hoher Aufwand, spezialisierte Probenahme und Analytik, schwierig anwendbar bei Gebieten mit hoher Variabilität der $Radon^{222}$-Hintergrundkonzentration

KMS: KORA Methodensammlung

B3.2 Charakterisierung der Schadstofffahne

B3.2.1 Untersuchung der Verteilung der Schadstoffe im Grundwasser und räumliche Abgrenzung der Fahne

Grundlage für die Untersuchung der Verteilung der Schadstoffe im Grundwasser und die räumliche Abgrenzung der Fahne bzw. von einzelnen Fahnenbereichen ist eine tiefenorientierte bzw. tiefendifferenzierte Probenahme. Da dies grundsätzlich für alle altlastenbezogenen Untersuchungen gilt (LfU Baden-Württemberg, 1997), findet dieser Grundsatz auch für diesen Leitfaden Anwendung. Eine zuflussgewichtete Probenahme unter Zuhilfenahme von Packersystemen sollte nur dann erfolgen, wenn vollverfilterte Messstellen bereits existieren und ein vollständiger Messstellenneubau zunächst unverhältnismäßig erscheint. Für ein MNA-Konzept mit einer längerfristigen Beobachtung der Grundwasserbeschaffenheit wird dieser Messstellentyp jedoch nicht empfohlen. Für Methoden zur integralen Erkundung, wie dem Immissionspumpversuch kann dies allerdings von Interesse sein. Die Tabelle 16 gibt einen Überblick zu Methoden zur Untersuchung der Schadstoffverteilung im Grundwasser.

Tabelle 16: Übersicht über Methoden zur Untersuchung der Verteilung der Schadstoffe im Grundwasser und zur räumlichen Abgrenzung der Fahnen (s. auch Leitfaden TV 1 und TV 3, Teil B3)

Methodengruppe/ Methode	Bewertung der Repräsentanz		Bewertung des Aufwandes und der Einsatzgrenzen
	örtlich	zeitlich	
Tiefenorientierte Probenahme: a) mit Unterwassermotor-pumpe oder Verdränger-pumpe b) mit Multilevelsystem (s. Kap. C1) oder c) mit Direct-Push-Technologie (s. Kap. E5.4)	schichtrepräsentativ, wenn kurze Filterstrecken existieren oder Packersysteme zum Einsatz kommen[1].	nur bei mehrfacher Durchführung	Entnahme und Entsorgung kontaminierten Grundwassers, ggf. auch größerer Mengen
Passive Probenahme: Nicht-Gleichgewichts-passivsammler (s. Kap. E5.6)	schicht-repräsentativ wenn kurze Filterstrecken (wenige Meter) existieren, vorwiegend für Fahnenachsen und direkten Abstrom	zeitlich integrierend, Ermittlung der Durchschnitts-konzentration im Untersuchungszeitraum	keine Energie erforderlich, keine Entnahme und Entsorgung kontaminierten Grundwassers, Bestimmung der Grundwasserfließrichtung und -geschwindigkeit kann aufwändig werden
Integrale Erkundungsverfahren: a) Nicht-Gleichgewichts-Passivsammler, Anordnung in Kontrollebenen (s. Kap. E5.6)	Fahnenabgrenzung möglich, Frachtermittlung bei Kenntnis des bohrlochspezifischen Volumenstroms und der Grundwasserfließrich-tungen möglich	Ermittlung der Frachten bei mind. zweimaliger Durchführung möglich	
b) Immissionspumpversuche mit Bestimmung der Konzentrations- und Massenflussverteilung entlang von Kontrollebenen (s. Kap. E5.5)	Fahnenabgrenzung über räumliche Verteilung von Konzentrationen und Schadstoffmassen-flüssen entlang von Kontrollebenen	nur bei mehrfacher Durchführung	Mehrere Kontrollebenen sinnvoll, Aufwand stark vom Einzelfall abhängig, Einsatzgrenzen bei Aquiferen mit einer sehr geringen Durchlässigkeit und stark retardierenden Substanzen sowie bei Aquiferen die limitierend hohe Pumpraten erfordern
c) Backtracking unter Berücksichtigung reaktiver Transportprozesse, beginnend an Kontrollebenen (s. Kap. E5.5)	Eingrenzung von potenziellen Schadensherden und Quellen sowie von schadstofffreien Bereichen über Backtracking		
d) Multilevel-Immissionspumpversuche	Schicht-repräsentativ bei Multilevel-Immissionspump-versuchen		

1 Bei langen Filterstrecken können allerdings Fehlinterpretationen durch vorherige Vermischungen zustande kommen, die dann auch das Ergebnis des Abpackerns bei der Probenahme verfälschen.

B3.2.2 Hinweise zur Messnetzgestaltung und -optimierung

Ausbau und Betrieb des Messnetzes sind entscheidende Elemente für die Implementierung und Anwendung von MNA-Konzepten, da mit diesen für eine behördliche Akzeptanz wichtige Indizien für natürliche Schadstoffminderungsprozesse aufgezeigt und letztendlich die belastbare Erfolgskontrolle erbracht wird. Die Grundsätze für Gestaltung und Betrieb von Messnetzen sind in Kapitel 5 der Handlungsempfehlungen ausführlich beschrieben. Aus diesem Grunde konzentrieren sich die nachfolgenden Ausführungen auf Besonderheiten und Erfahrungen beim Ausbau von Messnetzen auf teerölkontaminierten Standorten.

Als methodische Grundlage für den Aufbau von Messnetzen zum Nachweis von NA-Prozessen wird das von Barczewski und Nitsche, 2002, aufgezeigte Kontrollraumkonzept empfohlen (s. a. KORA-Handlungsempfehlungen). Dieses beinhaltet, dass ein NA-bezogenes Messnetz folgenden Zielstellungen gerecht werden muss:

- Bereitstellung räumlicher Detailinformationen (d.h. Ausbau fließwegverfolgend und teufenorientiert),
- Integrale Stofffrachtermittlung (LABO, 2005).

Beim Aufbau von NA-bezogenen Grundwassermessnetzen auf teerölkontaminierten Standorten müssen dabei die nachfolgend beschriebenen Besonderheiten für die hier auftretenden Schadstoffe beachtet werden. Tabelle 17 zeigt als Beispiel die an den KORA-Pilotstandorten realisierten Messnetze, die diese z.T. berücksichtigen.

- Das Migrationsverhalten der Teeröle als DNAPL erfordert, dass das Messnetz die gesamte Grundwasserleitermächtigkeit umfassen muss. Hierfür sind Messstellengruppen erforderlich, die die relevanten Bereiche mit möglichst kurzen Filterstrecken repräsentieren. Kurze Filterstrecken dienen der möglichst geringen hydraulischen Beeinflussung des natürlichen Grundwasserströmungsfeldes und der Vermeidung vertikaler Strömungskurzschlüsse bei Druckpotenzialunterschieden
- Teerölkontaminierte Standorte weisen einen außerordentlich hohen Kontrast zwischen den Schadstoffkonzentrationen im Bereich der Quelle und der Fahne sowie relativ kurze Fahnenlängen auf. Dies trifft insbesondere für Standorte zu, an denen die PAK im Schadstoffspektrum dominieren. So ist in der Regel zwischen den quellennahen Bereichen mit Vorkommen von Teerölphase und der Fahne über die relativ kurze Distanz ein Absinken der PAK-Konzentrationen um zwei bis drei Größenordnungen zu verzeichnen (s. z.B. Abbildung 6). Dies erfordert einerseits für die Platzierung der Kontrollebenen eine sehr genaue Kenntnis der Quellengeometrie. Andererseits resultieren aus dieser Besonderheit sehr hohe Anforderungen an die Organisation von Probenahme und Analytik, um Kreuzkontaminationen von Grundwasserproben zu verhindern. Die Probenahme muss grundsätzlich so durchgeführt werden, dass sich die Reihenfolge der zu beprobenden Messstellen am Belastungsgrad der Leitsubstanzen orientiert, beginnend mit der niedrigsten Konzentration.

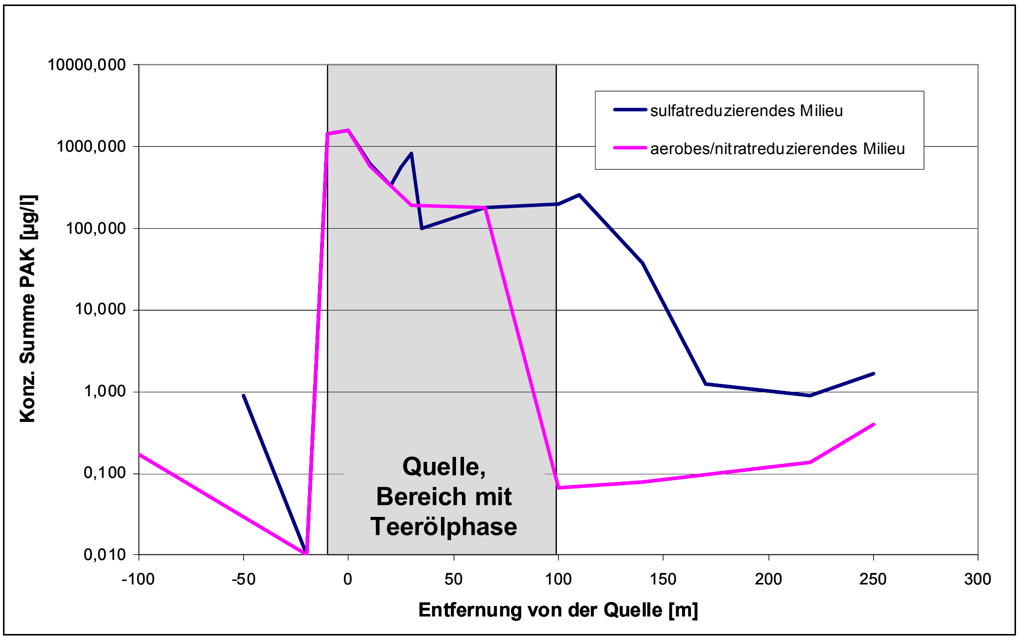


Abbildung 6: PAK-Konzentrationen im Verlauf der Abstromfahne am KORA-Standort Wülknitz

- Schadstoffminderungsprozesse an teerölkontaminierten Standorten verlaufen über sehr lange Zeiträume. Bei der Auslegung der Messnetze mit Grundwassermessstellen ist daher nicht nur auf einen qualitätsgerechten Ausbau, sondern auch darauf zu achten, dass der Betrieb eines solchen Messnetzes über mehrere Jahrzehnte andauern kann. Daher müssen Vorkehrungen zum dauerhaften Erhalt der Messstellen im oberirdischen Bereich (Sicherungsbauwerke, ausreichende Kennzeichnung und Erhalt der Zugänglichkeit bei Unterflurausbau) sowie für den unterirdischen Bereich (regelmäßige Funktionsfähigkeitsprüfungen inkl. Kamerabefahrungen) getroffen werden.
- Da die in der Fahne gelösten Teerölkomponenten (z.B. Naphthalin, N-Heterozyklen) in der Regel sehr gut von Mikroben im Stoffwechsel verarbeitet werden, unterliegen die hier platzierten Messstellen einem erhöhten Risiko der Alterung durch biologischen Rasen (s. z.B. Abbildung 7). Aus diesem Grunde müssen die Messstellen regelmäßig überprüft und ggf. regeneriert werden, damit eine weitere Nutzung rechtzeitig vor einer Versinterung des biologischen Rasens erfolgen kann.

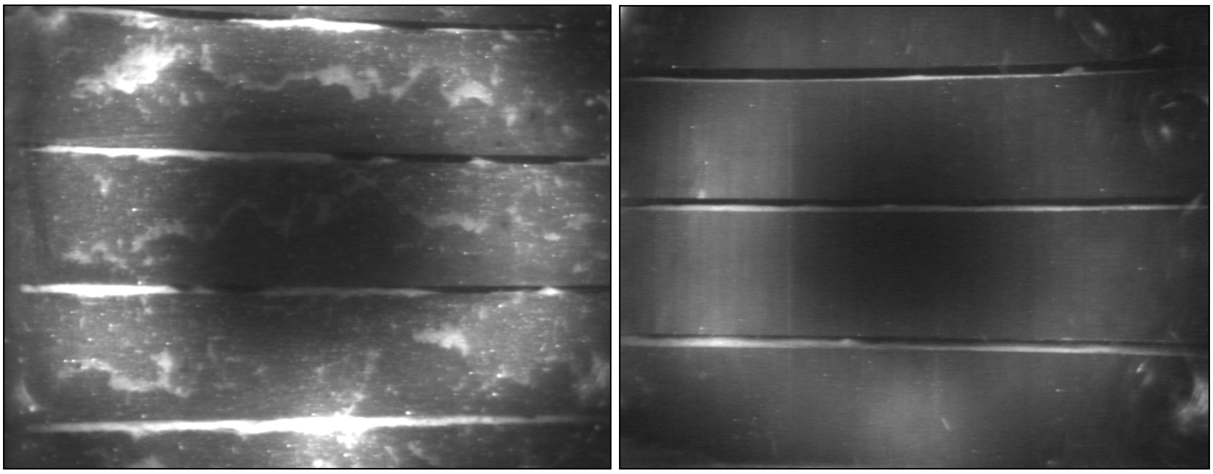


Abbildung 7: Links - durch biologischen Rasen kolmatierte Grundwassermessstelle am KORA-Standort Wülknitz, rechts - zum Vergleich neu gesetzter Filter

Tabelle 17: Ungefähre Geometrie der PAK-Fahnen und Beschreibung der verschiedenen Messnetze in den KORA-Verbundprojekten

Standort/ derzeitige Strategie	**Castrop-Rauxel MNA**	**Düsseldorf-Flingern MNA / ENA**	**„Testfeld Süd" MNA / ENA**	**Holzimprägnierwerk Wülknitz MNA**
ungefähre vertikale Ausdehnung der PAK-Fahne	10-12 m	6-15 m	4-10 m	30 m
geschätzte Gesamtlänge der PAK-Fahne	325 m	250 m nach pump-and-treat Sanierung	350-400 m	350 m
an der letzten Messstelle in Abstromrichtung gefundene Substanzen bzw. -gruppen (Konzentration ≥ 10 µg/l)	Naphthtalin, Acenaphthen,	Acenaphthen, Methylbenzo[b]thiophen, Methylbenzofuran, Methyldibenzofuran	Methylbenzofurane, Dimethylbenzofuran	Acenaphthen, Indan, Benzo[b]thiophen, 2-Methylbenzofuran,
Messnetz	Auf dem Standort: ungleichmäßig; NA-Testfläche (ca. 40x40 m): 15 gleichmäßig angeordnete Messstellengruppen	4 Kontrollebenen a 3-4 Messstellen, Centerline; Multilevel- u. voll verfilterte Messstellen, 1 vertikal hoch auflösender Multilevel-Brunnen	28 6"-GWM für Grundwasserprobenahme (im betrachteten Bereich), davon 10 Multilevel-Messstellen, 24 Direct-Push-Messstellen, 4 Kontrollebenen mit je 5-6 vollverfilterten Messstellen	Centerline und 3 noch unvollständige Kontrollebenen, 12 Messstellengruppen in 3 Grundwasserleiterhorizonten
Ausbaumaterial	2.5" PVC Rohre	2" HDPE (Multilevel Brunnen)	6" HDPE- Rohre	5" HDPE- Rohre
Durchschnittlicher vertikaler Abstand zwischen den Filterbereichen	2 m	1-2 m (im Einzelfall 2,5-30 cm)	nicht vorhanden	5-10 m

Der Aufbau und die Optimierung des Messnetzes muss mindestens die nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte (Stufen, s. KORA-Handlungsempfehlungen) beinhalten, die in der Regel eine Bearbeitungs- und Abstimmungszeit von mehren Jahren in Anspruch nehmen.

Bewährt haben sich hierfür „Direct-Push"-Methoden. E5.4 gibt eine Übersicht über die derzeit am Markt verfügbaren Methoden (s. auch Leitfaden TV 1 und TV 3). Ihnen allen ist gemeinsam, dass ein Beprobungswerkzeug in ein hohles Sondiergestänge eingeführt wird, welches mit Druck, Rammen, Vibration oder Rotation in den Untergrund eingebracht wurde. In der Regel handelt es sich dabei um adaptierte Ramm- oder Druck-(CPT-)Sondiergeräte aus der geotechnischen Praxis.

Die Anforderungen an NA-bezogene Messnetze sind in der Regel dann erfüllt, wenn orthogonal zur postulierten Fahnenachse mindestens zwei bis drei Profile aus teufenorientiert ausgebauten Grundwassermessstellen als Kontrollebenen errichtet werden, über die eine nachfolgende Bilanzierung der Stofffrachten erfolgen kann. Diese sollten sich jeweils

- im Bereich der Quelle,
- in den zentralen Bereichen der Schadstofffahne (mit Sicherheit außerhalb der Quelle und außerhalb der Verbreitung von Teeröl in Phase zu platzieren) und
- im Bereich der Fahnenspitze

befinden. Zusätzlich sollte das Messnetz noch einige zustromige sowie der Fahnenspitze vorgelagerte Messstellen beinhalten, mit denen eine Fahnenausbreitung detektiert werden kann. Abbildung 8 zeigt den im einfachsten Fall zu realisierenden Aufbau eines NA-bezogenen Grundwassermessnetzes. Zwischen den Kontrollebenen sollten die Messstellen in Profilen angeordnet werden, die sich fließwegverfolgend an Strombahnen orientieren. Ein Profil sollte an der Achse der Schadstofffahne orientiert werden (s. Abbildung 9). Die Kontrollebenen müssen an die am Standort angetroffene hydrogeologische und hydrodynamische Situation sowie an die Geometrie von Quelle und Fahne angepasst werden und können dementsprechend komplizierte Konfigurationen aufweisen. In der Regel ist die Geometrie der Kontrollebenen parallel zu Isochronen der Fließ-/Migrationszeit auszurichten. Im abstromnahen Bereich der Quelle kann mitunter auf Grund der unübersichtlichen Situation keine Kontrollebene gebildet werden.

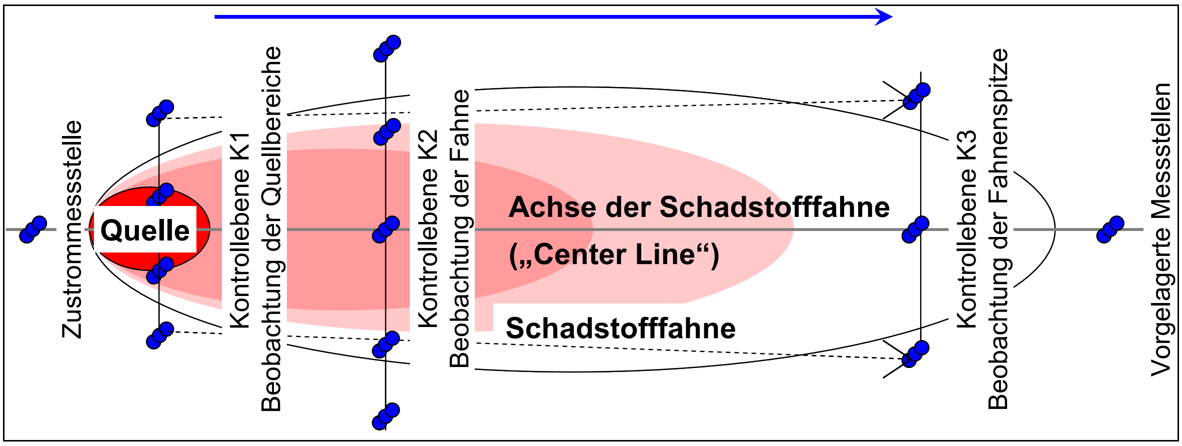


Abbildung 8: Schema des idealisierten Aufbaus eines NA-bezogenen Grundwassermessnetzes

Bei der Festlegung der Ausbauteufen ist folgendes zu berücksichtigen:

- Soweit im Vorfeld des Messstellenausbaus Erkenntnisse zu unterschiedlichen Redoxzonen im Teufenprofil vorliegen, sollten die Zonen „Aerober Abbau", „Nitratreduktion", „Eisen- und Sulfatreduktion" und „Methanogenese" jeweils mit Ausbauhorizonten berücksichtigt werden.
- vorliegende lithostratigraphischen Einheiten

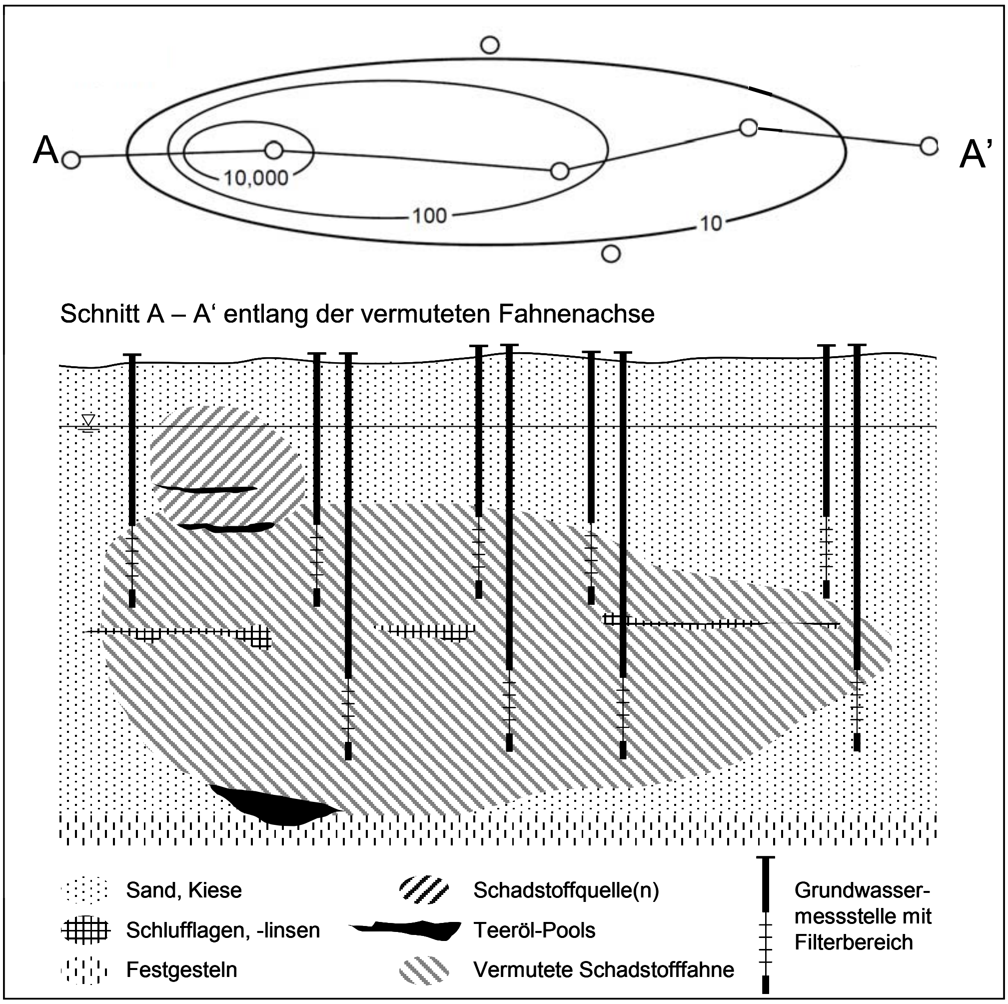


Abbildung 9: Idealisiertes Messraster und Schnitt entlang der vermuteten Fahnenachse bei Teerölgrundwasserschadensfällen mit Darstellung ungefährer Quell- bzw. Fahnengeometrie und der Lage von Filterbereichen in typischen Lockergesteinsaquiferen (verändert und ergänzt nach WDNR, 2003)

B3.2.3 Prüfung der räumlich-zeitlichen Situation

Eine so genannte „Bewertung des ‚Fahnen'verlaufs" bedeutet eine Untersuchung der räumlich-zeitlichen Situation der an ein oder mehreren Konzentrationsschwellenwerten abgegrenzten bzw. interpolierten „Fahnenfläche" bzw. Kubatur der Grundwasserverunreinigung. Die wiederholte (sequenzielle) Beprobung und die sich daran anschließende Auswertung mit verschiedenen statistischen und geostatistischen Methoden gilt als eine der robustesten und sicher zu beherrschenden Techniken der Analyse von Umweltdaten. Für die Analyse der Merkmale von Grundwasserbeschaffenheitsdaten mithilfe geostatistischer Verfahren und Methoden wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Fortschritten und praktischen Erfahrungen gemacht (Wachter et al., 2004). Allerdings ist eine Anwendung dieser bevorzugten Methoden nicht immer möglich, da sehr oft in Anzahl und räumlicher Aussagekraft streng limitierte (Grundwasser-)Messnetze vorliegen. Daher werden hier zunächst einfachere Verfahren der statistischen Analyse (Regressionsanalyse, rangstatistische Verfahren) von Grundwasserbeschaffenheitsdaten vorgestellt. Sofern die Anzahl der aufeinander folgenden

Probenahmezeitpunkte sechs unterschreitet, sollte allerdings auch von diesen einfachen Techniken Abstand genommen werden.

Grundsätzlich gilt es, bei der Anwendung einfacher statistischer Verfahren einige die Aussage beeinflussende Parameter und Kenngrößen zu berücksichtigen:

- Saisonale Schwankungen und hydrodynamische Instabilitäten, wie z.B. unkontrollierte Grundwasserentnahmen können oft nicht durch den an die jeweiligen Bedingungen angepassten Probenahmetermin („just-in-time“) aufgefangen werden. Daher ist eine zusätzliche Beobachtung der Grundwasserstandsdynamik mit einer saisonalen Einordnung/Interpretation des Probenahmezeitpunktes über einen gewissen Zeitraum (ein bis zwei Jahre) i.d.R. erforderlich.
- Die Probenahme und -konservierung werden durch vielfältige Störgrößen beeinflusst, die zwar durch ein Qualitätsmanagementsystem aufgefangen werden sollten, jedoch i.d.R. nicht vollständig ausgeschlossen werden können.
- Die Repräsentanz einer Messstelle bezogen auf ihre nähere Umgebung ist nicht unendlich lange gegeben.

Tabelle 18: Methoden zur Prüfung der räumlich-zeitlichen Situation

Methoden	Prinzipieller Einsatzzweck	Bewertung des Aufwandes und der Einsatzgrenzen
(Gleitende) Regressionsanalyse	Einfache und schnelle Beurteilung des Konzentrationsverlaufs	bei weniger als acht aufeinander folgenden Messwerten i.d.R. nicht sinnvoll, außerdem ist keine Beurteilung möglich, ob nur eine Verdünnung der Stoffe vorliegt; eine Beschränkung auf einen Zeitraum ist möglich und sinnvoll, besonders dann, wenn über die Bedingungen der Probenahme aus früheren Untersuchungen wenig bekannt ist
Rangstatistische Verfahren (Mann-Kendall-Test, Mann-Whitney-Test) (s. WDNR, 2003, Wiedemeier et al., 1999)	Alternative zur Regressionsanalyse; Trends im Verlauf der Schadstoffkonzentrationen in einzelnen Messstellen; Bewertung der Trends	ab vier aufeinander folgenden Messwerten möglich, Anwendung ab sechs aufeinander folgenden Messwerten empfohlen
Geostatistische Analyse der Schadstoffverteilung (s. Kap. B3.2.4.5)	Lage, Ausdehnung und sequenzielle Betrachtung der Fahne	durch die Anzahl diskreter Messpunkte stark begrenzt, bei weniger als 10 horizontal verteilten Messpunkten i.d.R. nicht sinnvoll. Zur Einschätzung der Aussagekraft der geostatistischen Verfahren ist eine Variogrammanalyse erforderlich
Kontrollebenenkonzept (s. Kap. C2, C3, C4)	Ermittlung der Frachtabnahme aus Rückhalt und Abbau	Filterausbau der Messstellen müssen in Lage und Ausdehnung den Grundwasserabstrom erfassen

Probenahmezeitpunkte sollten sich nach hydrologischen Gegebenheiten richten, z.B. saisonale Grundwasserhoch- bzw. -niedrigstände vermeiden. Der Einsatz eines Datenloggers an einer Messstelle zur Überwachung des Grundwasserstandes und ggf. weiterer Leitparameter ist sinnvoll. Eine nachträgliche Korrektur der Probenzeitpunkte und -intervalle ist möglich, allerdings sollten exakte Probenahmeanweisungen mit jeweiligen abrufbaren Messstellenpässen vorliegen und die Einhaltung der Probenahmeanweisungen kontrolliert werden.

Die Prüfung der räumlich-zeitlichen Situation (ggf. auch eine Trendbewertung der Messwerte an einer einzelnen Grundwassermessstelle) kann prinzipiell durch die in Tabelle 18 dargestellten Methoden erfolgen.

B3.2.4 Festlegung von Monitoringzyklen sowie Möglichkeiten zu deren Optimierung

Bei Teerölaltlasten ist in der Regel davon auszugehen, dass bei der Durchführung eines Grundwassermonitoringprogramms ab der Stufe II (s. Kap. B2.3) aus Gründen der notwendigen Prozessaufklärung und Trendermittlung relativ dichte Monitoringzyklen zur Anwendung kommen. In der Stufe III ist dies dann nur noch im Bedarfsfall bei beobachteten Änderungen der die Prozesse bedingenden sonstigen Randbedingungen erforderlich. In der Regel sollte demzufolge eine „Ausdünnung“ der Monitoringzyklen erfolgen. Einige, auch im Themenverbund 2 getestete Möglichkeiten dazu, werden unter der Methodengruppe „Methoden zur Optimierung der Monitoringzyklen“ zusammengefasst und im Folgenden skizziert.

B3.2.4.1 Hydrogeologischer Ansatz

Bei diesem Ansatz werden die Probenahmezeitpunkte auf der Basis der hydrogeologischen Standortkenntnis (zum Beispiel der **Abstandsgeschwindigkeit und der ggf. stark und saisonal wechselnden Grundwasserfließrichtungen**) und des jeweiligen damit verbundenen Kenntnisfortschrittes festgelegt. Der höhere Untersuchungs- und Interpretationsaufwand hat den Vorteil eines laufenden Kenntniszugewinns und die Möglichkeit, die aktuellen Monitoringergebnisse im Rahmen natürlicher oder anthropogen verursachter Änderungen von Richtung und Geschwindigkeit des Grundwassers einzuordnen. Er birgt den Nachteil fortlaufender Nacharbeiten und Modifikationen im Messstellennetz und des Aufwandes der fortlaufenden Neuinterpretation der Monitoringergebnisse und aller damit verbundenen Kosten.

B3.2.4.2 Zonare Überwachungssysteme

Ein zonares Überwachungssystem beinhaltet eine Kombination von räumlicher und zeitlicher Information der Beschaffenheitsänderungen (s. NLfB, 2002). Dieser Ansatz stellt eine Wieterentwicklung des oben erwähnten hydrogeologischen Ansatzes dar. Die Überwachungszyklen entsprechen dabei dem der Fließzeit äquivalenten Abstand der Grundwassermessstellen von der Altlast bzw. voneinander. Gleichzeitig werden bei diesem Ansatz die Probenahmeorte festgelegt. Durch eine weitgehend an die örtlichen Bedingungen angepasste, zur Grundwasserfließrichtung lotrechte und planare Anordnung der Grundwassermessstellen(-gruppen), ist die Ausbildung von Kontrollebenen (s. Kap. C4) möglich.

Bei der Planung von Kontrollebenen ist zu beachten, dass diese nicht zwingend lotrecht und planar verlaufen müssen, da die Fahnenkontur(en) ebenfalls nicht lotrecht und planar verlaufen. Streng genommen sind die Messstellenorte (einschließlich der vertikalen Anordnung der Filterbereiche) nur Zufallstreffer auf „Strombahnen“, deren „Inhalt“, also die Schadstoffe, durch hydrodynamische Dispersion im Grundwasser eingemischt und durch weitere Prozesse verteilt oder transformiert werden. Daher ist die Darstellung geschlossener Fahnenränder und -flächen auch nur eine starke Versinnbildlichung räumlicher Zusammenhänge bzw. ein Ergebnis von Interpolationen auf der Basis idealisierter Annahmen.

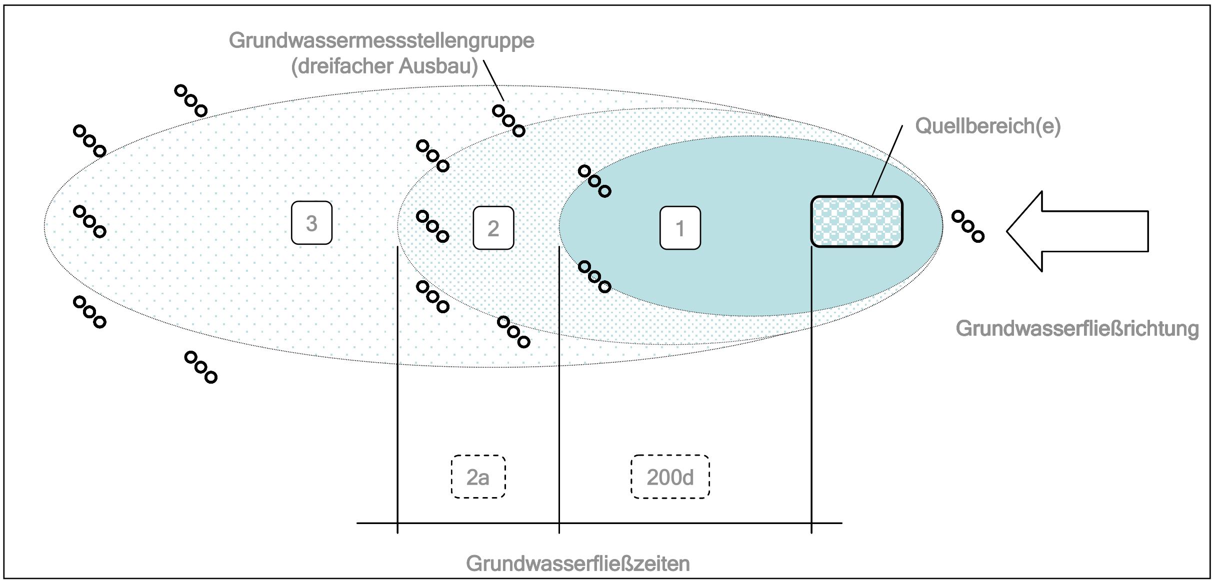


Abbildung 10: Zonares Überwachungssystem mit der Möglichkeit der Bildung von Kontrollebenen (verändert nach NLfB, 2002)

B3.2.4.3 Vorgabe eines Untersuchungsprogramms über einen längeren Zeitraum

In nachfolgender Tabelle 19 ist eine Grobempfehlung für verschiedene Überwachungsprogramme für ein Grundwassermonitoring/MNA bei Teerölaltlasten dargestellt. Der vorgeschlagene Abstand der Überwachungszyklen geht auf Erfahrungen an BTEX-Schadensfällen zurück (s. Martus, 2003). Da diese Stoffgruppe auch an Gaswerken vorkommt, und am mobilsten ist, sollten sich (zumindest bei Gaswerken) die Überwachungszyklen nach dieser Stoffgruppe richten.

Die Beprobungsdichte wird an die standortspezifischen Abstandsgeschwindigkeiten angepasst. Für Abstandsgeschwindigkeiten von 0,3 m/d bis 5 m/d ist demnach ein jährlicher Beprobungsrhythmus erforderlich. Bei geringeren Fließgeschwindigkeiten kann er auf zwei- bis vierjährig verlängert werden. Dementsprechend ist ein häufigerer Intevall von zwei- bis dreimal pro Jahr erforderlich, wenn die Abstandsgeschwindigkeiten > 5 m/d beträgt. Daneben sind weitere Einflussfaktoren genannt, die zu einer Erhöhung bzw. Verringerung der Beprobungsfrequenz an der jeweiligen Messstelle führen.

Tabelle 19: Überwachungsprogramme (für Teerölschadensfälle prinzipiell geeignet, verändert und ergänzt nach Martus, 2003)

Stufe	Zyklus	Jahr	Beprobungen pro Jahr Leitschadstoffe (BTEX, PAK & NSO-HET) + Geochem. Indikatoren[1]
II + III	1	1	4
	2	2-4	1
	Kontrolluntersuchung	5	1
IV [2]	3	6-10	1
	Kontrolluntersuchung	11	1
	Weitere Zyklen wie 3		

1 Im 1. Zyklus erfolgt ein Intensivmonitoring mit einem umfangreichen Untersuchungsprogramm. Im Anschluss sind die standortrelevanten Messparameter für die weiteren Monitoringzyklen festzulegen

2 Ab 3. Zyklus läuft das Langzeitmonitoring nach Installation des MNA-Konzeptes

B3.2.4.4 Entscheidungs- oder regelbasierte Ansätze

Entscheidungs- oder regelbasierte Ansätze (teilweise wird der Begriff DSS - Decision Support System − verwendet) sind sehr einfach anzuwendende, auf den Grundlagen der Aussagenlogik aufgebaute Systeme, die meist mit Ablaufplänen veranschaulicht werden (s. Abbildung 11). Ein Beispiel ist das CES - Cost Effective Sampling (Ridley et al., 1995) oder die Software MAROS 2.2, http://www.gsi-net.com/software/Maros.htm, AFCEE, 2006).

Dabei wird zunächst geprüft, ob an der Grundwassermessstelle bereits sechs Mal für die bis dahin bekannten Schadstoffe eine Grundwasserprobe entnommen wurde. Ist dies nicht der Fall, wird ein vierteljährliches Probenahmeintervall gewählt, bis diese Bedingung erfüllt ist. Ist diese Bedingung erfüllt, wird geprüft ob alle relevanten Schadstoffe erfasst wurden (z.B. Erweiterung von PAK um NSO-HET). Wenn dies geschehen ist, wird das Probenahmeintervall auf die Leitschadstoffe reduziert. Im Falle von PAK und NSO-Heterozyklen ist allerdings zu prüfen, ob eine Reduktion auf einige wenige Substanzen überhaupt von analysetechnischer Relevanz ist. Ist ein neuer Schadstoff relevant, sollte das Probenahmeintervall, wieder verdichtet werden, z.B. zu einem vierteljährlichen oder noch enger. Das Ziel der Adaption der Probenahmeintervalle sollte i.d.R. darin bestehen, die Probenahmeintervalle gerade so weit zu halten, dass Veränderungen entsprechend der Fließzeiten noch beobachtet werden können (s. Kap. B3.2.4.2) und keine einzelstoffspezifischen Intervalle gewählt werden.

Bezüglich des notwendigen Parameterspektrums ist davon auszugehen, dass die im Abschnitt A3 dieses Leitfadens genannten Substanzen zu messen sind. An vielen Gaswerks- und Teerölstandorten dürfte die Erweiterung von 16-EPA-PAK auf NSO-HET, Methylnaphthaline sowie Indan und Inden relevant sein.

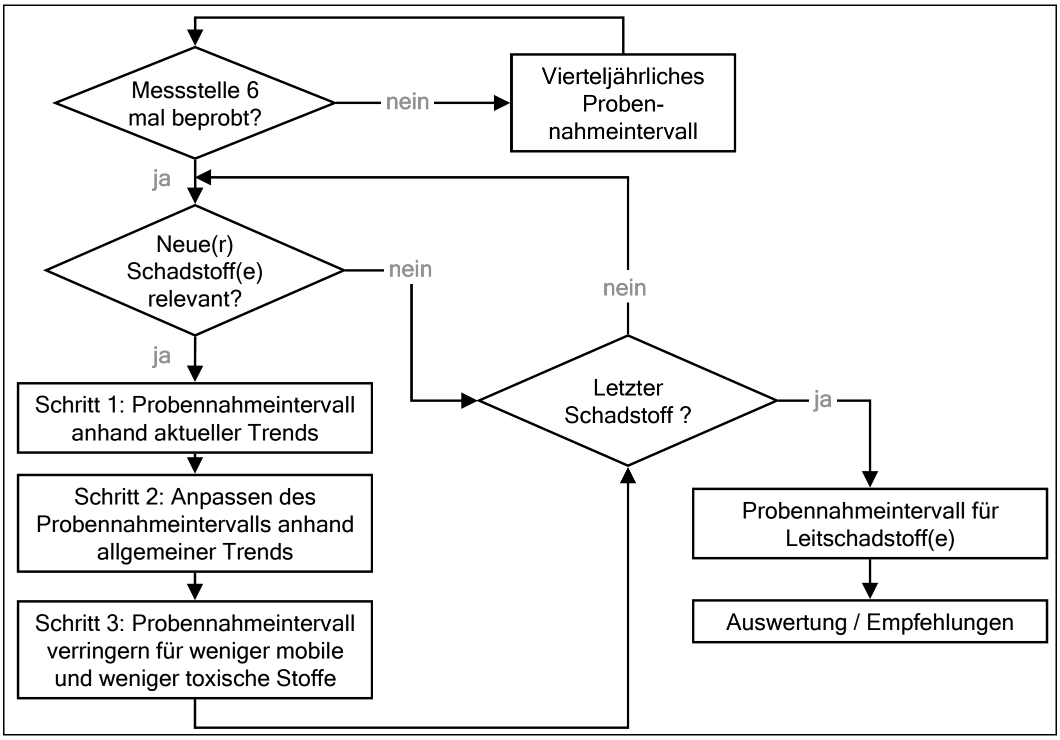


Abbildung 11: Kosteneffektives Grundwassermonitoring, zur Erläuterung s. Text, (verändert nach Ridley et al., 1995)

B3.2.4.5 Geostatistische Methoden

Die Anwendung geostatistischer Verfahren zur Visualisierung von Parametern der Grundwasserbeschaffenheit ist eine zunehmend verbreitete Methode. Der Vergleich zweier oder mehrerer zeitlicher Zustände kann dabei auch Hinweise auf Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit und damit, bei der Darstellung von Stoffverteilungen (im Einzelfall auch Summenparametern) oder Elektronenakzeptoren, auch Hinweise auf das Wirksamwerden von NA-Prozessen liefern. Ein sehr populäres, auf geostatistischen Zusammenhängen beruhendes Verfahren ist das Kriging (Krige, 1951), das in vielen Computerprogrammen implementiert ist. Die Anzahl der notwendigen Stützstellen ist bei den geostatistischen Verfahren von der räumlichen Verteilung der Stützstellen und von der räumlichen Kontinuität der untersuchten Variablen abhängig (Grams, 2000). Vor der Anwendung derartiger Verfahren ist daher eine Variogrammmodellierung (Variografie) unbedingt erforderlich. Die Abstandsklassen müssen relativ kleine Schrittweiten haben, damit der Bereich vor Erreichen des Schwellenwertes durch mehrere Klassen abgedeckt wird, wobei jede dieser Abstandsklassen ausreichend Wertepaare beinhalten muss, um repräsentativ für die entsprechende Schrittweite zu sein (Grams, 2000). Schafmeister, 1999, gibt als Faustwert zehn Wertepaare pro Abstandsklasse an. Als Alternative zum Errichten von vielen Grundwassermessstellen mit einer notwendigen Aussagedichte bietet sich die Kombination mit einfachen Aufschlussverfahren (Rammkernsondierungen, Direct-push-Verfahren oder Multilevel-Messstellen) an.

Bei der Anwendung dieser Verfahren sollte zudem berücksichtigt werden, dass das „Überspringen“ geologischer und hydraulischer Grenzen durch Interpolationen von z.B. Schadstoffkonzentrationen ein ernstzunehmendes Problem darstellt, welchem sich der Bearbeiter im Einzelfall widmen muss, indem er die dazugehörigen Informationen sorgfältig recherchiert und bei der Interpolation als Grenzen berücksichtigt. Ein oft gegen die Anwendung geostatistischer Verfahren vorgebrachter Einwand ist die Tatsache, dass die Übertragung der Punktinformation (z.B. an einer Grundwassermessstelle) ja gar nicht möglich sei, und der übertragene Wert beim „Nachmessen“ ja ganz anders ausfallen kann.

Das ist zweifelsohne der Fall, jedoch geht es bei der Geostatistik eher um das Visualisieren räumlicher Zusammenhänge und deren Veränderung. Das Konzept besteht dabei in einer „regionalisierten Variablen“ (Matheron, 1971). Die Beobachtung der Veränderung räumlicher Zusammenhänge kann dann im Kontext dieses Leitfadens Hinweise auf Veränderung von Schadstoffmengen und Verteilung von Elektronenakzeptoren liefern.

Unter Beachtung der oben ausgeführten Aspekte können geostatistische Verfahren Hinweise zur Wirkung bzw. dem Wirksamwerden von NA-Prozessen liefern, Visualisierungen räumlicher Zusammenhänge ermöglichen und Hinweise zur Messnetzoptimierung geben. Einige Beispiele werden in Teil C (s. Abbildung 22) dargestellt.

In LABO, 2004, werden Hinweise zur Anwendung der Verfahren, vorzugsweise bei Böden gegeben, die aber prinzipiell auch auf das Grundwasser anwendbar sind. Ebenso werden dort Hinweise zur Messnetzoptimierung auf der Basis geostatistischer Verfahren gegeben.

B3.3 Qualitativer Nachweis von NA

Der qualitative Nachweis von NA kann in die beiden Methodengruppen

- Nachweis des natürlichen Abbaus und
- Nachweis des natürlichen Rückhalts

unterteilt werden. Diese werden im Folgenden mit Ihren Methoden vorgestellt.

Der alleinige Nachweis des Abbaus oder des Rückhalts ist nicht für Bilanzbetrachtungen oder Quantifizierungen im Sinne einer Frachtbetrachtung geeignet (s. Kap. B3.4).

B3.3.1 Nachweis des natürlichen Abbaus

Die Tabelle 20 gibt eine Übersicht über Methoden zum Nachweis des mikrobiellen Abbaus der Schadstoffe. Erste unspezifische Hinweise zu mikrobiologischen Prozessen im Grundwasser liefert das Grundwassermonitoring, wenn neben den Schadstoffen auch die geochemischen Parameter erfasst werden. Der Vergleich der Konzentrationsverteilung von Elektronenakzeptoren bzw. von Reaktionsprodukten („footprints“) im Zustrom und in der Schadstofffahne ermöglicht bereits qualitative Aussagen zu den im Grundwasser ablaufenden Redoxprozessen. Zudem kann anhand der Daten quantifiziert werden, ob ausreichend Elektronenakzeptoren für die Oxidation der vorhandenen gesamten organischen Fracht zur Verfügung stehen. Zur Lokalisierung von Redoxzonen im Aquifer können auch Redoxbänder („reaktive Bänder“) wertvolle Informationen liefern.

Mikrobiologische Methoden, wie z.B. die MPN, liefern stoffwechselspezifische Daten zur lokalen Keimzahldichte und können u.U. hilfreich sein bei der Identifizierung von Redoxzonen.

Im Rahmen des Grundwassermonitorings kann mit Hilfe der Laboranalytik der Nachweis von Abbauprodukten einzelner PAK und NSO-HET erfolgen, um so Hinweise auf mikrobiologische Prozesse im Grundwasser zu erhalten. In den Anlagen E2 und E5.1 sind Verbindungen genannt, die im Grundwasser nachgewiesen wurden. Für eine Vielzahl von Teerölinhaltsstoffen sind Abbauprodukte bekannt. Allerdings ist der Nachweis eines bestimmten Abbauproduktes nicht immer spezifisch für eine Ausgangssubstanz alleine. Es stehen chemisch-analytische Messmethoden zur Verfügung (s. Kap. E6), die aber bisher nicht normiert sind.

Zum direkten Nachweis von mikrobiologischen Prozessen können Untersuchungen zur Isotopenfraktionierung zur Anwendung kommen. Die $^{13}C/^{12}C$-Isotopenfraktionierung ist für die Stoffgruppe der PAK bisher lediglich für Naphthalin und Methylnaphthaline, aber noch nicht für NSO-HET, anwendbar. Auch die Fraktionierungen der Schwefel- und der Sauerstoffisotope im Sulfat oder der Stickstoffisotope im Nitrat sowie der Kohlenstoffisotope im TIC (CO_2) geben nützliche Informationen zur Prozessaufklärung. Der direkte Nachweis des in-situ Abbaus mit Hilfe von Aufwuchskörpern (z.B. BACTRAPS®), bei denen auch die $^{13}C/^{12}C$-Isotopenfraktionierung genutzt wird, ist für teerölbelastete Standorte bisher nur begrenzt einsetzbar.

Die bisher genannten Methoden sind nicht ausreichend, um den Nachweis zu führen, dass die PAK und/oder die NSO-HET auch tatsächlich transformiert oder abgebaut werden. Dies hängt damit zusammen, dass ein direkter Nachweis nur für wenige Substanzen, z.B. mittels Isoptopenfraktionierung, möglich ist. Auch eine direkte Übertragung von Daten anderer Standorte ist aufgrund der komplexen Schadstoffzusammensetzung nur begrenzt möglich. Daher sind im Allgemeinen weitergehende Untersuchungen erforderlich, um den Nachweis zu erbringen, dass die autochthonen Mikroorganismen in der Lage sind, unter den natürlichen Milieubedingungen die organische Verunreinigung abzubauen. An erster Stelle sind Batch- oder Mikrokosmenversuche im Labor zu nennen. Im Kapitel E5.3 sind ausführliche Informationen und Hinweise zur Durchführung derartiger Versuche zusammengestellt. Eine weitere Variante sind Säulenversuche, die im Labor oder aber auch am Standort selbst durchführbar sind. Aufgrund der Versuchsführung mit einem fließenden wässrigen Medium entsprechen diese eher den realen Verhältnissen im Aquifer.

Sowohl bei den Batch- auch bei den Säulenversuchen ist generell das Arbeiten mit Standortmaterial (Sediment und Wasser) erforderlich. Ferner ist die Beibehaltung der in-situ Milieubedingungen (<u>kein</u> Zutritt von Sauerstoff!!) sicherzustellen, was einen deutlich größeren Aufwand erfordert. Da die Abbauprozesse für die Schadstoffe zum Teil sehr langsam ablaufen, sind lange Zeiträume von mindestens 6 Monaten einzuplanen.

Tabelle 20: Übersicht über Methoden zum Nachweis des natürlichen Abbaus

Methode	Prinzipieller Einsatzzweck	Untersu-chungs-dauer [d]	Bewertung des Aufwandes und der Einsatzgrenzen
Grundwassermonitoring	Genereller Nachweis der Schadstoffverteilung und der NA-relevanten Parameter am Standort, zusätzlich Nachweis von Abbauprodukten (s. Anlage E2 und E5.1) möglich	3 - 10	Standardverfahren für viele Parameter, erhöhter Aufwand für die Abbauprodukte, qualitativer Hinweis auf NA-Prozesse zu erwarten
Kartierung/Detektion von Redoxzonen mithilfe Reaktiver Bänder (s. Kap. C2.7.1.2, KMS 1.2.10)	Redoxzonierung; zum Nachweis mangan-, eisen- und sulfatreduzierender Zonen, in jeweiligen Kombinationen in beliebiger Länge in Grundwassermessstellen einsetzbar (s. Oeste und Haas, 2001)	10 - 60	Einfache Methode, in Messstellengruppen begrenzte Erfassung des Tiefenprofils
MPN (Most Probable Number) (s. Kap. C3.7.1.6, KMS 2.1.1)	Bestimmung von stoffwechselspezifischen Keimzahlen, Zellzahl von lokalen Organismen, Einsatz für Redoxzonenkartierung möglich	10 - 56	Keine Bestimmung von biokinetischen Parametern möglich Bei der Kartierung der **Redoxzonen ist die MPN-Bestimmung** insbesondere für die Fe(III)- und sulfatreduzierenden Zonen **oftmals aussagekräftiger** als die reine Messung von Fe(II) und Sulfid, die als FeS ausfallen und daher im Grundwasser nicht quantitativ messbar sind
Mikrokosmen (undotiert oder ^{14}C-dotiert) (s. Kap. C4.6, E5.3, KMS 2.2.1)	Screening auf prinzipiellen Abbau der Schadstoffe, zum Teil Bestimmung von Abbauraten	21 - 365	Probenahmestellen im Gelände: mind. 3, aus Fahnenbereich + eine Messstelle außerhalb der Fahne; 3 Parallelen und 2-3 Kontrollen; Arbeitsaufwand Ansatz: 4-8 h Arbeitsaufwand pro Probenahme (je nach Untersuchungsparameter): 24h; ca. 8 benötigte Probenahmetermine; Die Untersuchungsdauer ist variabel je nach Schadstoff, Redoxbedingung und Untersuchungsziel (ja/nein-Antwort oder Kinetik). Kürzere Zeiten ergeben sich für gut abbaubare Stoffe, aerobe Bedingungen; längere für langsam abbaubare Stoffe und Anaerobiose. Aufwand zur Einhaltung anaerober Verhältnisse z.T. hoch.

Tabelle 20 (Forts.): Übersicht über Methoden zum Nachweis des natürlichen Abbaus

Labor-Säulenversuche (s. z.B. Kap. C1.6)	Bestimmung von Abbauraten, Massenbilanzen im Probenmaterial möglich	30 - 730	Laufzeit mindestens 0,5 Jahre, Aufwand zur Einhaltung anaerober Verhältnisse z.T. hoch
On-site Säulenversuche (s. Kap. C4.6, KMS 4.2.6)			Sonderanwendung, da hoher apparativer Aufwand, Aufwand zur Einhaltung anaerober Verhältnisse z.T. hoch
Isotopenfraktionierung $^{13}C/^{12}C$ (ggf. in Verbindung mit Kartierungen) (s. Kap. C2.7.1.3 und Fischer et al., 2004, KMS 2.2.5)	Direkter Nachweis des in-situ Abbaus, ggf. Ermittlung von Abbauraten möglich	-	Bei PAK derzeit nur für Naphthalin und 2-Methylnaphthalin nachgewiesen, für sonstige PAK und NSO-HET bisher keine Ergebnisse, für BTEX einsetzbar
BACTRAPS® (Aufwuchskörper i.V. mit substratspezifischer Isotopenfraktionierung) (Fischer et al., 2006, Stelzer et al., 2006, Stelzer et al., 2007, KMS 2.2.9)	In-situ-Messung des Abbaus in der Grundwassermessstelle spiegeln die mikrobiologischen Umgebungsbedingungen in der Messstelle wider	-	*Derzeit nur begrenzt für PAK anwendbar, eingeschränkte Übertragbarkeit s. auch Isotopenfraktionierung*
Isotopenfraktionierung anorganischer Parameter (N,S,O,C) (s. Kap. C1.7.1, C2.7.1.3, KMS 2.2.7, 2.2.8)	Direkter Nachweis mikrobieller Prozesse	-	*Speziallabor erforderlich*

KMS: KORA-Methodensammlung

B3.3.2 Nachweis des natürlichen Rückhalts

Der natürliche Rückhalt hat für teerölbelastete Standorte eine deutlich höhere Bedeutung als für viele andere Altlasten. Dies hängt mit hoher Tendenz zur Sorption vieler Einzelverbindungen zusammen, was z.B. in den hohen K_{OW}-Werten dieser Substanzen zum Ausdruck kommt. So sind die höher kondensierten Aromaten lediglich im Quellbereich, aber kaum noch in den Schadstofffahnen, nachweisbar (s. Kap. A3.2). Ferner wurden für PAK und NSO-HET die Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände (Humifizierung) nachgewiesen (s. Kap. A4.3). Das heißt, die Schadstoffe werden in die natürliche Bodenmatrix eingebaut und sind von dort mit repräsentativen Extraktionsverfahren im Labor nicht mehr mobilisierbar. Die Tabelle 21 gibt eine Übersicht über Methoden zum Nachweis des Rückhalts von Schadstoffen. Da die Sorption auch wesentlich von der Art der natürlichen organischen Sedimentmatrix abhängt, sollten nicht allein Literaturdaten zur Bestimmung von Sorptionsparametern herangezogen werden, sondern eine standortspezifische Ermittlung im Labor erfolgen.

Die Durchführung von Untersuchungen mit ^{14}C-markierten Substanzen ist versuchstechnisch sehr aufwändig und nur in Ausnahmefällen zu empfehlen.

Tabelle 21: Methoden zur Bestimmung der Sorptionskapazität, der Bindungsformen und der Bindungsverteilung

Methodengruppe/ Methode	Prinzipieller Einsatzzweck	Bewertung des Aufwandes und der Einsatzgrenzen
Anwendung des K_{OC}-Konzepts a) Literaturwerte (s. Kap. A4.2.3)	Theoretische Bestimmung des Verteilungskoeffizienten	Genaue Bestimmung des TOC notwendig. Das Konzept kann bei niedrigen C_{org} -Gehalten (<1 %) zur Unterschätzung der Sorption führen, da die Qualität des organischen Materials entscheidend ist (Allen-King et al., 2002, Ran et al., 2003)
b) Bestimmung der Sorptionsisothermen durch Batch-Versuche	Experimentelle Bestimmung des Verteilungskoeffizienten bzw. der Sorptionskapazität	Einfache Versuchsdurchführung (s. Schüth, 1994, Rügner, 1998), Versuchsaufbau in Batch-Versuchen sollte hierbei geringe Systemadsorption aufweisen und Verluste der Zielverbindung über die Gasphase minimieren (Stollwerk, 2006). Darüber hinaus sollte bei längeren Versuchszeiten die biologische Aktivität verhindert werden (OECD/OCDE, 2000)
Technikum/ Halbtechnikumsversuche: Säulenversuche (s. Kap. C3.7.1.3)	Bestimmung des Sorptions-/ Desorptionsverhaltens	Bei Aquifermaterialien/Böden mit höheren Feinkorn-/Schluffanteilen und k_f-Werten > 10^{-7} m/s nicht zu empfehlen
Markierungsversuche: ^{14}C-Markierungsversuche (s. Kap. A4.3, Eschenbach et al., 2002, KMS 4.2.2)	Nachweis nicht-extrahierbarer Rückstande	Sehr hoher technischer Aufwand, Anwendung nur bei Standorten mit höheren C_{org} bzw. TOC-Gehalten zu empfehlen

KMS: KORA Methodensammlung

B3.4 Qualitativer und quantitativer Nachweis von NA

Die nachfolgende Übersicht nennt nur Methoden, die nach Meinung der Autoren geeignet sind, den qualitativen und quantitativen Nachweis in Kombination bzw. als integralen Wert in Form von Fracht- bzw. Massenflussreduzierungen feldmaßstäblich zu bestimmen. Bei den integralen Methoden geht es darum, mit Hilfe von Messungen an Kontrollebenen, die in unterschiedlichem Abstand vom Quellbereich positioniert werden (s. Kap. B3.2), Frachten zu bestimmen und durch einen Vergleich der Daten die Reduktion zu quantifizieren. Dies kann mittels Pumpprobenahmen an den verfügbaren Messstellen erfolgen. Um hier die Kontrollfläche auch repräsentativ zu erfassen, ist eine ausreichend hohe Anzahl an Messpunkten je Kontrollebene (vertikal und horizontal) erforderlich. Dies kann z.B. mit Multileveltranssekten realisiert werden.

Alternativ dazu können auch Immissionspumpversuche an vollverfilterten Messstellen oder an Messstellengruppen durchgeführt werden. Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass der gesamte Querschnitt der Kontrollebene erfasst wird. Damit sind u.U. aber auch hohe Wassermengen zu fördern und aufgrund der zu erwartenden Schadstoffbelastung zu entsorgen.

Treten große Konzentrationsschwankungen über die Zeit an den Messstellen auf, so bieten sogenannte Nicht-Gleichgewichtspassivsammler die Möglichkeit, zeitintegrierend die Schadstoffgehalte zu bestimmen. Um hier die Kontrollebenen repräsentativ zu erfassen, ist in Analogie zu der Punktprobenahme auch hier eine hohe Zahl von Probenahmepunkten erforderlich.

Tabelle 22: Übersicht über Methoden zum qualitativen und quantitativen Nachweis von NA, eingeschränkt anwendbare Methoden sind *kursiv* gekennzeichnet

Methodengruppe/ Methode	Prinzipieller Einsatzzweck	Bewertung des Aufwandes und der Einsatzgrenzen
Mikrobiologisch-Geochemische Methoden		
a) Substratspezifische Isotopenfraktionierung (s. Kap C2.7.1.3 und Fischer et al., 2004, KMS 2.2.5)	*Direkter Nachweis des in-situ Abbaus, ggf. Quantifizierung des Abbaus*	*Bei PAK derzeit nur für Naphthalin und 2-Methylnaphthalin nachgewiesen, für sonstige PAK und NSO-HET bisher keine Ergebnisse, für BTEX einsetzbar*
b) BACTRAPS® (Aufwuchskörper in Verbindung mit Substratspezifischer Isotopenfraktionierung) (s. Fischer et al., 2006, Stelzer et al., 2006, Stelzer et al., 2007, KMS 2.2.9)	*In-situ-Messung des Abbaus in der Grundwassermessstelle*	*Derzeit nur begrenzt für PAK anwendbar, eingeschränkte Übertragbarkeit s. auch Isotopenfraktionierung*
Integrale Erkundungsmethoden		
a) Multilevel-Transekte	möglichst räumliche Erfassung der Abstrombreite, Bestimmung der Frachten/Fracht- bzw. Massenflussreduzierung	Viele Probenahmestellen und -horizonte, höherer Auswerteaufwand
b) Nicht-Gleichgewichts-Passivsammler/Passive Fluxmeter in Kontrollebenenanordnung (s. Kap. E5.6, KMS 1.2.3)		Möglichkeit der Immissions- bzw. Frachtbestimmung stark abhängig von: Kontrollebenengeometrie, Kenntnis der Strömungsverhältnisse im Bohrloch und der lokalen Grundwasserdynamik, begleitende hydrodynamische Untersuchungen erforderlich; pro Kontrollebene mindestens 10 - 20 Passivsammler erforderlich, bisher nur an einem Standort erprobt (s. Börke, 2007)
c) Immissionspumpversuche mit Bestimmung der Konzentrations- und Massenflussverteilung entlang von mehreren, in Abstromrichtung nacheinander angeordneten Kontrollebenen und mit reaktiver prozessorientierter Transportmodellierung (s. Kap.C3.7.1.2, E5.5, KMS 1.2.1)	Bestimmung integraler Schadstoffmassenflüsse (Frachten) in unterschiedlichen Abständen zum Schadensherd bzw. zur Quelle und Quantifizierung der Beiträge einzelner massenflussreduzierender Prozesse über gekoppelte reaktive Vowärts-Invers-Modellierung	Aufwand stark vom Einzelfall abhängig, komplexe numerische Modellierung, Einsatzgrenzen bei Aquiferen mit einer sehr geringen Durchlässigkeit, stark retardierenden Substanzen und bei Aquiferen, die limitierend hohe Pumpraten erfordern

KMS: KORA Methodensammlung

B4 ENA-unterstützte Sanierungsmaßnahmen

Wenn natürliche Schadstoffminderungsprozesse an einem Standort nachweisbar sind, deren Wirksamkeit aber nicht ausreicht, die Sanierungsziele in der notwendigen Zeit zu erreichen, besteht die Möglichkeit diese von Außen durch gezieltes Eingreifen zu stimulieren und zu beschleunigen. Dies wird als Unterstützung, Stimulierung oder Initiierung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen (enhanced natural attenuation: ENA) bezeichnet und ist als in-situ Sanierungsmaßnahme einzustufen (LABO, 2005). Im Rahmen des Themenverbundes 2 standen an zwei Standorten (s. Tabelle 23) Fragen zu ENA im Vordergrund.

Gründe für die zu geringe Wirksamkeit natürlicher Schadstoffminderungsprozesse können z.B. sein:

- Elektronenakzeptoren stehen für den vollständigen Abbau nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung,
- Spurenelemente oder Nährstoffe fehlen,
- Abbauprozesse sind unter den gegebenen in-situ Bedingungen zu langsam,
- kein Abbau für einige Schadstoffe nachweisbar,
- Akkumulation toxischer Metabolite.

Im Allgemeinen hat ENA das Ziel, das mikrobiologische Abbaupotenzial bzw. dessen Effektivität zu verbessern. Üblicherweise wird es sich bei den in-situ Maßnahmen um die Zudosierung von Hilfsmitteln (Elektronenakzeptoren, Nährstoffen etc.) handeln, um am Standort vorhandene Limitationen zu überwinden. Dazu ist es zunächst erforderlich die Wirksamkeit einer derartigen Maßnahme zu prüfen. Hier kann die gleiche Vorgehensweise gewählt werden, wie bei der Untersuchung zur Wirksamkeit von NA-Prozessen. Die bereits in diesem Leitfaden genannten Methoden zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Abbauprozessen kommen auch hier zum Einsatz. Sie sind lediglich auf die speziellen Fragestellungen für die in-situ Sanierung anzupassen. Das heißt, dass z.B. zunächst Batch- und/oder Säulenversuche durchzuführen sind, um im Labor zu ermitteln, mit Hilfe welcher Vorgehensweise und mit welchem Erfolg der Abbau der organischen Schadstoffe durch gezielte Schritte stimuliert werden kann. Für diese Versuche ist es erforderlich, dass Standortmaterial (Boden und Wasser) verwendet wird. Dabei ist sicherzustellen, dass das Material möglichst keinen Veränderungen durch äußere Einflüsse unterliegt (z.B. Temperatur, Sauerstoffzutritt).

Im Weiteren ist zu prüfen, ob die Rahmenbedingungen am Standort für eine derartige in-situ Maßnahme geeignet sind. Dies betrifft zum einen das geochemische Milieu im Aquifer. Hier ist zu klären, welche Veränderungen das Infiltrieren der Hilfsmittel in das am Standort existierende Grundwassermilieu bewirkt oder ob die zudosierte Substanz tatsächlich wie gewünscht genutzt werden wird. So wird z.B. das Zudosieren von Sauerstoff in ein anaerobes Fe(III)-reduzierendes Milieu Ausfällungen von Eisenhydroxid zur Folge haben, die die hydraulische Durchlässigkeit, z.B. an den Infiltrationsstellen, deutlich herabsetzen können. Für den aeroben Abbau der Schadstoffe steht dann u.U. der Sauerstoff nicht mehr in ausreichendem Maße zur Verfügung.

Zum Anderen sind die Möglichkeiten zur effektiven Verteilung bzw. Vermischung der zu dosierenden Hilfsmittel ins Grundwasser zu klären, damit sichergestellt ist, dass die Zuschlagsstoffe auch dorthin gelangen, wo sie benötigt werden. Hier sind sehr gute Erkenntnisse zur Durchlässigkeit der verschiedenen Bodenhorizonte sowie der Hydraulik am Standort erforderlich.

Teil B: Empfehlungen zur Einzelfallbearbeitung

Die Wirksamkeit der ENA-Maßnahme sollte auf jeden Fall zunächst anhand eines Feldversuches am Standort unter realen Bedingungen getestet werden, um sicher zu gehen, dass die Prozesse auch in der erwarteten Form ablaufen und zu dem gewünschten Reinigungserfolg führen.

Tabelle 23: Übersicht zu den zwei ENA-Projekten im TV 2

	Gaswerk Düsseldorf	**Testfeld Süd**
Schadstoffe/Gehalte[1]	BTEX, PAK (Naphthalin, Acenaphthen)	NSO-HET (Methylbenzofurane, Dimethylbenzofurane, Acenaphthen)
Geologie	quartärer Porengrundwasserleiter[1] Mächtigkeit: 5 - 14 m k_f-Wert: $1x10^{-3}$ – $1x10^{-4}$ m/s	quartärer Porengrundwasserleiter[1] mittlere Mächtigkeit: 3,3 m mittlerer k_f-Wert: $3{,}7x10^{-3}$ m/s
in-situ Milieubedingungen	anaerobes Milieu, überwiegend sulfat- und eisenreduzierend	anaerobes Milieu, überwiegend sulfat- und eisenreduzierend
Zudosierte Hilfsstoffe	Nitrat	Luft/H_2O_2
Untersuchungsprogramm		
Labor	Batch- und Säulenversuche mit Standortmaterial	Batch- und Säulenversuche mit Standortmaterial, Technikumsversuch in der VEGAS-Rinne
Feldversuch	Testfeld	Testfeld
Infiltration	Rigole Zielkonzentration Nitrat: 50 mg/l Infiltrationsmengen 16 m³/h mit 50 mg/l über 600 Tage 9200 kg gesamt Nitrat	Grundwasserzirkulationsbrunnen (GZB) Fördervolumen GZB: 1,2 m^3/h 32 mg/l H_2O_2 7 mg/l O_2
Bewertung	Ein Großteil des Nitrats wird für die Oxidation der Sulfide verbraucht, Probleme mit der gezielten Zudosierung von Nitrat Zudosierte Menge an Nitrat ist behördlicherseits begrenzt Schadstoffabbau konnte nachgewiesen werden	Im Fall von gelöstem Fe(II) im Grundwasser muss eine Enteisenung vorgeschaltet werden, Aufoxidierung des Aquifers konnte beobachtet werden, hydraulische Sicherung des Abstroms ist mit diesem System möglich

1 weitere Infos s. Tabelle 17

An den zwei Referenzstandorten im TV 2 wurden sowohl Untersuchungen im Labor als auch auf den jeweiligen Testfeldern durchgeführt. Bei den beiden Standorten handelt es sich um das Gaswerk Düsseldorf (Projekt 2.2, s. Kap C1) und das Testfeld Süd (Projekt 2.4, s. Kap C3). In Düsseldorf wurde Nitrat über Rigolen in den Aquifer eingeleitet, um den Abbau der relevanten Schadstoffe (Monoaromaten und PAK) unter nitratreduzierenden Bedingungen zu stimulieren. Als Problem stellte sich heraus, dass aufgrund der bereits seit vielen Jahren natürlicherweise ablaufenden Sulfatreduktion ein wesentlicher Teil des zudosierten Nitrats

zur Aufoxidation der im Sediment vorliegenden Sulfide verbraucht wurde. Da die erlaubte Dosierungsmenge des Nitrats aufgrund des Trinkwassergrenzwertes auf 50 mg/l begrenzt war, stand letztendlich nur ein geringer Anteil für den Schadstoffabbau zur Verfügung. Zudem wurde im Testfeld beobachtet, dass ein Teil des Nitrats über gut durchlässige Schichten relativ schnell abtransportiert und nicht für die biologischen Prozesse genutzt wurde. Die Umsetzung einer ENA-Maßnahme an dem Standort wird nicht weiter verfolgt, da heute nicht absehbar ist, wie lange eine derartige Maßnahme zu betreiben wäre und daher augenblicklich die zukünftig aufzuwendenden finanziellen Mittel nicht realistisch quantifizierbar sind.

Am Testfeld Süd wurde Sauerstoff (Luft) bzw. H_2O_2 mit Hilfe eines Grundwasserzirkulationsbrunnens (GZB) in den Aquifer eingemischt. Die relevanten Schadstoffe waren hier die NSO-Heterozyklen Methylbenzofurane und Dimethylbenzofurane sowie Acenaphthen. An diesem Standort stellten die hohen Konzentrationen des gelösten Fe(II) zunächst ein Problem dar, das durch eine zusätzliche Enteisenungsstufe gelöst werden konnte. Die Dosierung von Luft/Wasserstoffperoxid führte im Aquifer zu Sauerstoffkonzentrationen von teilweise über 20 mg/l Sauerstoff und zum aeroben Abbau der vorliegenden Schadstoffe. Die Ergebnisse zeigen, dass eine hydraulische Sicherung des Abstroms mit diesem System möglich und von den Kosten her mit klassischen hydraulischen Sicherungsmaßnahmen vergleichbar wären.

Die Tabelle 23 enthält einen kurzen Überblick zu den beiden ENA-Projekten. Details sind den Kapiteln C1 und C3 zu entnehmen.

Teil C: Fallbeispiele/Referenzlösungen

Teil C: Fallbeispiele/Referenzlösungen

C1 Gaswerk Düsseldorf (KORA-Projekt 2.2)

C1.1 Ziele des Projektes

Ziel des Verbundprojekts war es, die Abbauprozesse und deren Limitierungen im Untergrund weiter aufzuklären und somit Grundlagen für Entscheidungen über zukünftige, angepasste Sanierungsstrategien zu liefern. Durch einen Vergleich von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen (NA) mit stimulierten Reinigungsprozessen (ENA) und pump-and-treat Maßnahmen sollte geprüft werden, welche Option nach einer Quellensanierung am ehesten geeignet ist, die angestrebten Sanierungszielwerte zu erreichen. Hierbei sollten insbesondere die jeweiligen Vor- und Nachteile von NA und ENA herausgearbeitet werden. Im Anschluss daran sollte eine Verhältnismäßigkeitsbetrachtung der stimulierten oder natürlichen Schadstoffminderung sowie der aktiven hydraulischen Sanierung erfolgen. Mittels begleitender Laborsäulenversuche sollten die ablaufenden Prozesse in den unterschiedlichen Bereichen einer Belastungsfahne mit Nitrat- (ENA) und ohne eine Nitratzugabe (NA) vertiefend untersucht werden.

In den Untersuchungen im NA-Feld sollten die Abbaupotenziale bestimmt und die Limitierung, z.B. durch Oxidationsmittelmangel, geprüft werden. Darüber hinaus stellt sich die Frage, ob die sich neu ausbreitende Fahne durch die bereits erfolgte Auskofferung kürzer ausfällt. Im ENA-Testfeld wurde untersucht, ob durch Erhöhung der Nitratkonzentration der Schadstoffabbau beschleunigt werden kann. Hierbei wurde auch die konkurrierende Reaktion zwischen dem Schadstoffabbau unter denitrifizierenden Bedingungen und der Sulfidreoxidation bewertet. Die Kombination der Ergebnisse von vollständig bilanzierbaren Laborsäulenversuchen mit denen der Geländeuntersuchungen sollte zu einer Vertiefung des qualitativen und quantitativen Prozessverständnisses führen.

C1.2 Standortbeschreibung

Auf dem heutigen Betriebshof der Stadtwerke Düsseldorf AG (SWD-AG) wurde Ende des 19. Jahrhunderts die Gaskokerei Flingern zur Erzeugung von Stadtgas aus Kohle in Betrieb genommen. Auf einer Fläche von rund 170.000 m² wurden dort bis zum 17. Mai 1968 Stadtgas, Koks, Teer, Ammoniak, Benzole und Kraftstoffe hergestellt.

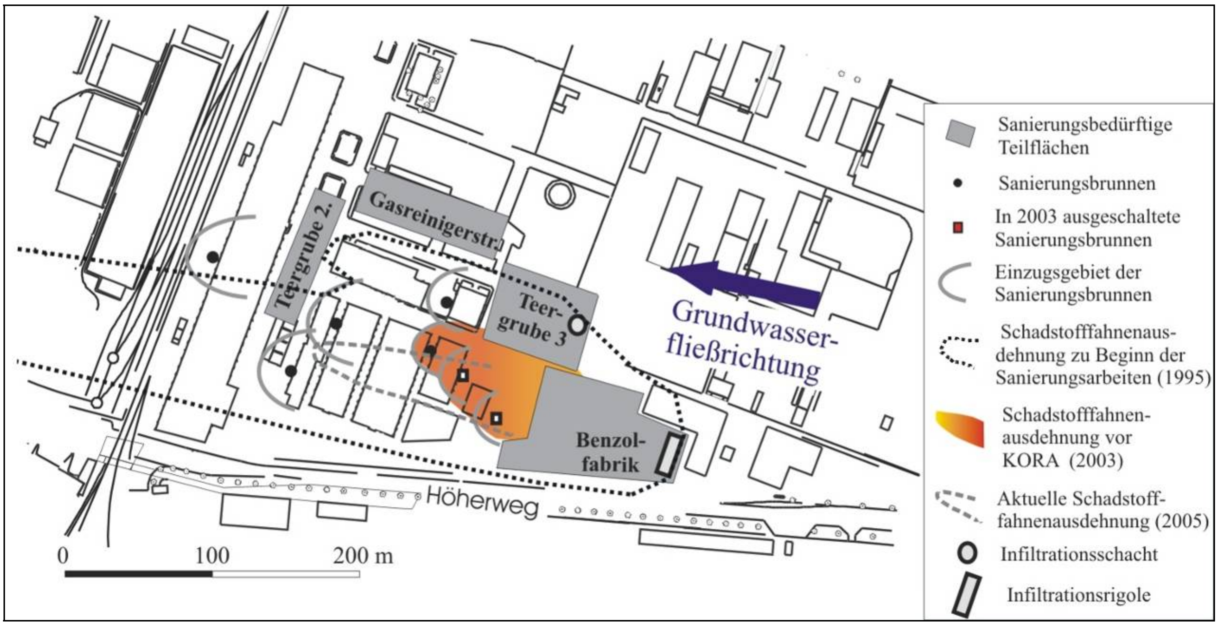


Abbildung 12: Standortübersicht mit Lage der Sanierungsbrunnen, Hauptschadensbereichen und Schadstoffausdehnung 1995 (vor der Quellensanierung), 2003 und 2005

C1.3 Historie - Nutzungsphase und Nachsorge

Basierend auf den Ergebnissen der Nutzungsrecherche wurden während der Gefährdungsabschätzung 318 Rammkernsondierungen, 96 Bodenluft- und 23 Grundwassermessstellen eingerichtet und beprobt. In den dabei ermittelten Hauptbelastungsbereichen wurden erweiterte Sanierungsuntersuchungen durchgeführt und aufbauend auf diesen Ergebnissen Sanierungskonzepte für die einzelnen, belasteten Teilbereiche erarbeitet. Weitere Rammkernsondierungen und Grundwassermessstellen wurden während der Quellensanierung durchgeführt bzw. eingerichtet, um noch belastete Bereiche aufzuspüren und in den bereits sanierten Bereichen den Sanierungserfolg zu dokumentieren. Außerdem wurden im Abstrom der Sanierungs- und Sicherungsbrunnen Grundwassermessstellen installiert, die eine Erfolgskontrolle der hydraulischen Maßnahme ermöglichen.

Im Vorfeld der KORA-Untersuchungen wurden im NA-Testfeld im direkten Abstrom der Restbelastung in Grundwasserfließrichtung 4 Kontrollebenen mit jeweils 2 bis 5 Multilevelmessstellen installiert.

Aktuell lassen sich auf dem Gelände der ehemaligen Gaskokerei in Düsseldorf Flingern über 70 Grundwassermessstellen beproben, von denen 18 als Multilevelmessstelle in bis zu 10 verschiedenen Tiefen verfiltert sind. Dadurch sind sowohl horizontal als auch vertikal räumlich hochaufgelöste Untersuchungen der Grundwasserqualität möglich. In regelmäßigen Abständen werden im Rahmen des Geländemonitorings Grundwasserproben entnommen. Der Untersuchungsumfang umfasst stets die Hauptanionen und -kationen, die Säurekapazität ($KS_{4,3}$), die Vor-Ort-Parameter (pH-Wert, ELF, O_2, Temperatur), die BTEX-Konzentrationen und die Konzentrationen ausgewählter PAK. Zusätzlich werden jährlich die PAK_{EPA}-, Ammonium- und DOC-Konzentrationen bestimmt. Begleitend werden ausgesuchte Wasserproben auf ihre isotopische Zusammensetzung untersucht ($\delta^{15}N_{NO3}$, $\delta^{34}S_{SO4}$, $\delta^{18}O_{SO4}$, $\delta^{13}C_{CO2}$). Sowohl der Probenahmerhythmus als auch der Parameterumfang werden laufend an die sich ändernden Bedingungen in den Testfeldern angepasst. Dazu kommen bis zu 7 Sanierungsbrunnen, die monatlich beprobt werden.

In 4 vollverfilterten Messstellen zeichnen automatische Datenlogger die Grundwasserstände täglich auf, sodass neben den GW-Standschwankungen auch hydraulische Dreiecksberechnungen durchgeführt werden können.

C1.4 Geologie und Hydrogeologie

Die ehemalige Gaskokerei befindet sich im dichtbebauten Innenstadtbereich des Düsseldorfer Stadtteils Flingern. Das Gelände liegt etwa 40 m ü NN am Ostrand der Niederrheinischen Bucht zwischen dem Rhein und dem Bergischen Land. Die devonischen Festgesteine des Rheinischen Schiefergebirges sind hier entlang der von Nordwest nach Südost streichenden Verwerfungszonen um ca. 100 m abgesenkt. Im Hangenden folgen die Grafenberger Sande, marine Ablagerungen des Oligozäns. Diese schluffigen, unverfestigten Feinsande wurden im Zuge des fortschreitenden Eintiefungsprozesses und der damit einhergehenden Überflutung der Niederrheinischen Bucht abgelagert. Aufgrund ihrer geringen Durchlässigkeit bilden die Grafenberger Sande die Basis des quartären Grundwasserleiters (s. Abbildung 13).

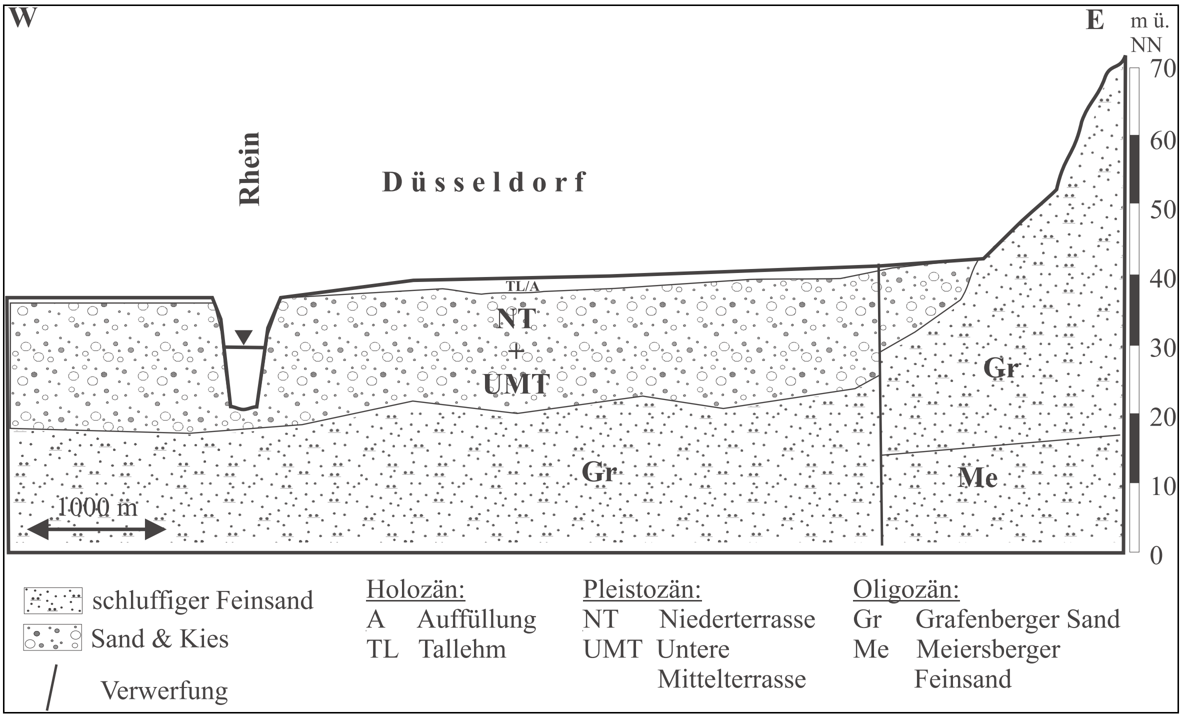


Abbildung 13: Schematischer geologischer Profilschnitt durch die Niederrheinische Bucht bei Düsseldorf (verändert nach Breddin und Langguth, 1961)

Dieser 15 bis 20 m mächtige Grundwasserleiter wird aus Sanden und Kiesen der Unteren Mittelterrasse und der Niederterrasse des Rheins gebildet. Die Wechsellagerung von sandigen und kiesigen Lockergesteinen ist auf die sich ändernden Ablagerungsbedingungen der eiszeitlichen, verflochtenen Flusssysteme zurückzuführen. Grobkiese und Steine werden hier überwiegend direkt oberhalb der Tertiärgrenze angetroffen.

Die k_f-Werte im Bereich der ehemaligen Gaskokerei schwanken zwischen 10^{-4} und 10^{-3} m/s, mit Maximalwerten von bis zu 10^{-2} m/s im unteren Bereich des Aquifers. Daraus ergeben sich Fließgeschwindigkeiten von 0,5 bis 2 m/d, die im Bereich der Nassbaggerungen der Quellensanierung auch darunter liegen können. Im unteren Bereich des Grundwasserleiters werden maximale Fließgeschwindigkeiten von bis zu 5 m/d beobachtet. Der mittlere

Flurabstand beträgt 6 m u. GOK. Der Schwankungsbereich des Grundwasserspiegels erstreckt sich über ca. einen Meter.

C1.5 Kontamination

Nachdem in den achtziger Jahren bei Bauarbeiten massive Bodenverunreinigungen und nachfolgend Grundwasserbelastungen durch BTEX und PAK festgestellt worden sind, wurden durch eine Nutzungsrecherche (1991) und eine Gefährdungsabschätzung (1992-1993) insbesondere die ehemalige Benzolfabrik, die Gasreinigerstraße, die Teergruben sowie die Spaltanlagen zur Herstellung von Kraftstoffen als sanierungsbedürftige Verunreinigungsquellen identifiziert (Liebich et al., 2000).

Die damals ermittelte Schadstofffahne hatte trotz der jahrzehntelangen Eintragszeit und einer mittleren Grundwasserabstandsgeschwindigkeit von ca. 1 m/d eine Länge von „nur“ 600 Metern. Dies wurde bereits damals als Hinweis auf natürliche Abbauprozesse im Untergrund gewertet (Wisotzky und Eckert, 1997). Basierend auf hydrogeochemischen Untersuchungen und Stoffbilanzierungen konnten NA-Prozesse eindeutig belegt werden. Mittels einer hydraulischen Sicherung (ab 1995), bestehend aus sieben Sanierungsbrunnen, die in zwei Sperrriegeln angeordnet sind, konnte die Schadstofffahne im Grundwasser auf etwa 100 Meter verkürzt werden (s. Abbildung 12).

Das geförderte, belastete Grundwasser wird in einer Sanierungsanlage biologisch gereinigt und anschließend im Oberstrom der Schadensherde (Rigole und Infiltrationsschacht) wieder infiltriert. Parallel dazu wurden die zu sanierenden Flächen mittels Bodenaushub saniert und erhebliche Massen Teeröl entfernt. Allein im Schadensbereich der ehemaligen Benzolfabrik wurden auf einer Fläche von 6.500 m² insgesamt 63.000 m³ Boden für rund 6 Mio. € ausgehoben und je nach Schadstoffbelastung weiterbehandelt. Die Gesamtkosten für die Eintragsstellensanierung betrugen rund 20 Mio. €. Dafür konnten weit über 100.000 kg Teerölmasse aus dem Untergrund entfernt werden. Die spezifischen Kosten betrugen demnach deutlich weniger als 200,- € pro kg Teeröl.

Obwohl so die Schadstofffrachten im Untergrund stark verringert wurden, führten verbliebene Restkontaminationen (z.B. unterhalb von Gebäuden), die durch die Eintragsstellensanierung nicht entfernt werden konnten, zu Grundwasserbelastungen deutlich oberhalb der Sanierungszielwerte von 0,01 mg/l BTEX und 0,003 mg/l PAK_{EPA} und bedingten die Fortführung der hydraulischen Sicherung.

C1.6 Fragestellung und Vorgehensweise

Aufbauend auf einer bereits dichten Datenbasis durch Vorerkundungen und Pilotprojekte wurden seit 2003 die Untersuchungen der Schadstoffminderungsprozesse im Rahmen des Förderschwerpunktes KORA intensiviert. Hierzu sind im Mai 2003 zwei der insgesamt sieben Sanierungsbrunnen abgeschaltet worden, sodass sich die bis dahin abgefangene Schadstofffahne in einem räumlich definierten Bereich bis zum 2. Sperrriegel ausbreiten konnte (NA-Testfeld). Ebenfalls seit Mai 2003 wurde im Oberstrom der verbliebenen Restkontaminationen Nitrat als zusätzliches Oxidationsmittel (50 mg/l) über eine Rigole (16 m^3/h) infiltriert, um die stimulierte Schadstoffminderung näher zu untersuchen (ENA-Testfeld).

Begleitend zu den Geländeuntersuchungen wurden 9 Säulenversuche durchgeführt. Die für die Versuche genutzte Laborsäule war 0,5 m hoch und wies einen Durchmesser von 0,14 m auf (s. Abbildung 14). Die mit Sediment befüllten Säulen wurden mit aufbereitetem Wasser vom Standort durchströmt.

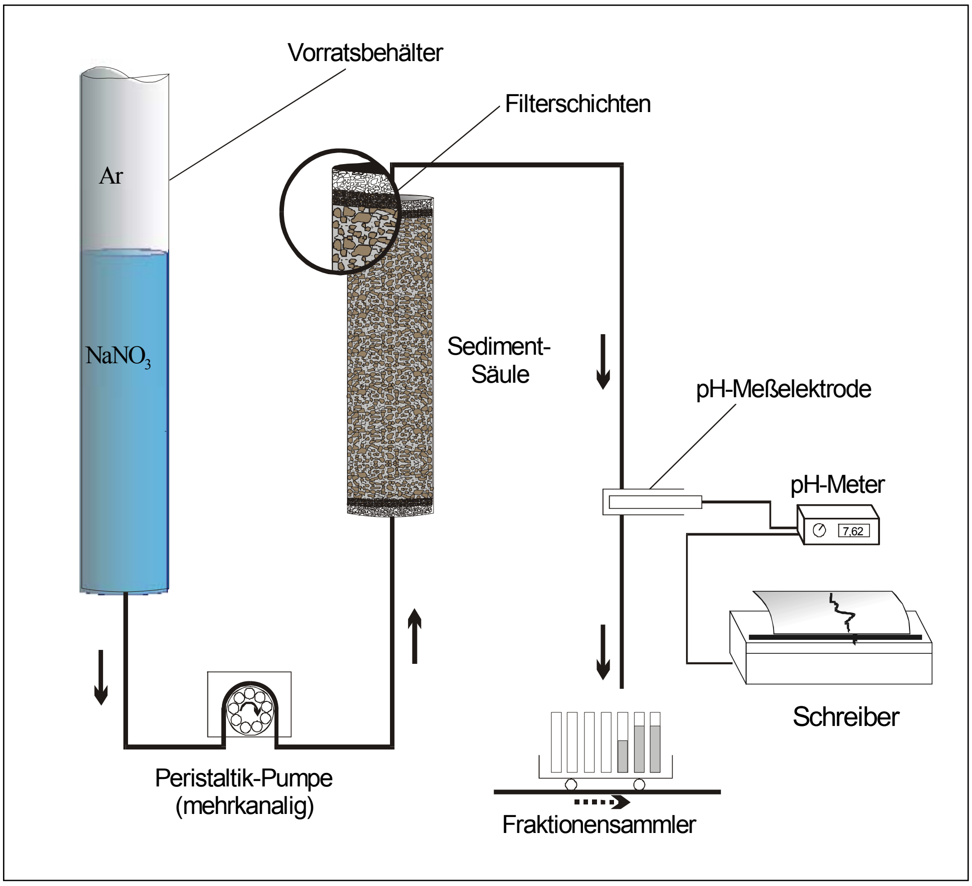


Abbildung 14: Schematischer Laborsäulenaufbau zur Untersuchung der NA- und ENA-Prozesse

Die Sedimentkennwerte und die Zusammensetzung des Infiltrationswassers variierten in Abhängigkeit vom Untersuchungsziel des jeweiligen Säulenversuches. Einen Überblick über die Säulenversuchseingangsparameter bietet die folgende Tabelle 24.

Tabelle 24: Parameter der Säulenversuche Gaswerk Düsseldorf-Flingern

	Anfängliche Sediment-belastung	**Gehalt an reduziertem Schwefel**	**Infiltrat-belastung**	**Nitratzugabe ($NaNO_3$)**
Säule 0	+	+	-	+[1, 2]
Säule 1	+[4]	+	-	+[3]
Säule 2	+[4]	+	+[4, 7]	+
Säule 3	-	-	+[7]	+
Säule 4	+[4, 5, 6]	+	+[7, 8]	+
Säule 5	-	-	-	+
Säule 6	-	-	+[7, 8, 9]	+
Säule 7	+	-	+[7, 8, 9, 10]	-
Säule 8	+[4, 11]	+	-	+

+ ja; - nein; [1] Bochumer TW; [2] Kaliumnitrat; [3] Calziumnitrat; [4] PAK; [5] Pyren; [6] Fluoren; [7] Naphthalin; [8] Acenaphthen; [9] Toluol; [10] Sulfat; [11] BTEX

Untersuchungsziele bzw. -fragestellungen der Säulenversuche, die aufgrund der unterschiedlichen Eingangsparameter (s. Tabelle 24) fünf verschiedenen Gruppen zugeteilt werden konnten, waren:

- die natürliche Schadstoffminderung durch Sulfatreduktion („NA-Säule"),
- das Nitratverhalten in unbelasteten Aquiferbereichen („ENA-Hintergrundversuch"),
- der advektive PAK-, BTEX-Austrag aus einem hochbelasteten Aquiferbereich („Austragssäule"),
- der Schadstoffabbau bei Nitratzugabe ohne Sulfidanwesenheit sowie
- der Schadstoffabbau bei Nitratzugabe mit Sulfidanwesenheit.

Die folgende Abbildung zeigt schematisch die entsprechende Lage dieser Säulenversuchsgruppen im Gelände:

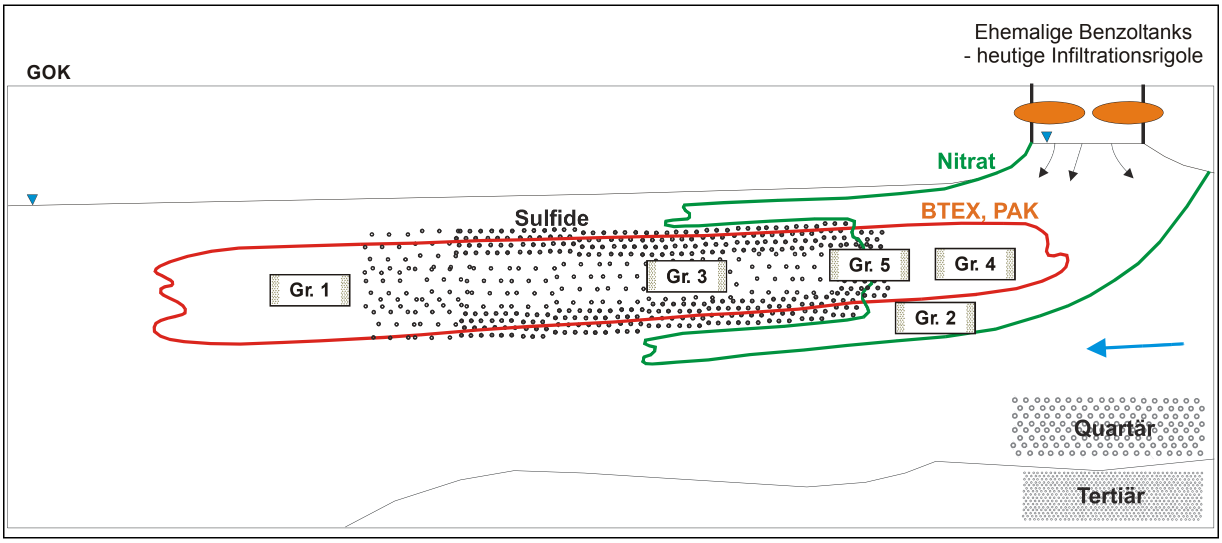


Abbildung 15: Schematische Lage der Laborsäulenversuchsgruppen im Geländeschnitt (Gr. = Gruppe)

Die Versuchsgruppen 4 und 5 (Lage im Bereich der Schadstofffahne und des Nitrateinflusses) wurden demnach zur Untersuchung der für den Standort bedeutsamen, konkurrierenden Prozesse der Sulfidoxidation und des oxidativen PAK-Abbaus genutzt. Ihre Durchführung und Auswertung führt, ebenso wie die der anderen Laborsäulenversuche, zu einem tieferen, das Geländemonitoring ergänzenden, Prozessverständnis.

Durch Bilanzierungen von Schadstoffen und Oxidationsmitteln in Verbindung mit den Reaktionsprodukten (vorwiegend CO_2 und HS^-) konnten qualitative, in den Säulenversuchen auch quantitative, Aussagen über die ablaufenden Reaktionen getroffen werden. Zur Überprüfung wurden die Ergebnisse hydrogeochemischer Modellrechnungen mit den Messwerten verglichen.

Anhand der isotopengeochemischen Zusammensetzung ausgewählter Wasserinhaltsstoffe der Grund- und Säulenwasserproben (SO_4^{2-}, S^{2-}, NO_3^-, DIC) konnte der Schadstoffabbau mit unterschiedlichen Elektronenakzeptoren indirekt nachgewiesen werden. Dies war möglich, da sowohl bei der Nitrat- als auch bei der Sulfatreduktion die isotopisch leichten Moleküle ($\delta^{32}S$, $\delta^{16}O$, $\delta^{14}N$) bevorzugt umgesetzt werden und sich das beim Schadstoffabbau freigesetzte CO_2 isotopisch deutlich vom CO_2 aus der Karbonatlösung unterscheidet.

Neben den gängigen Werkzeugen der Gleichenplanerstellung und der hydraulischen Dreiecksberechnungen kamen an dem Standort Düsseldorf-Flingern zusätzlich Modellbetrach-

tungen zum Einsatz. So wurde z.B. das 1-D Transport/ Reaktionsmodell „PHREEQC-2“ (Parkhurst und Appelo, 1995) dazu benutzt, Stoffumsetzungen zu bilanzieren und ein vertiefendes Prozessverständnis zu erlangen. Das 3-D Transportmodell „SPRING 3.0“ (König, 2005) wurde für die Prognose des Stofftransportes und zur besseren Planung des Monitorings herangezogen. Aber auch die Planungen der Entnahme- und Infiltrationsmaßnahmen wurden mit dem Modell berechnet.

C1.7 Ergebnisse

C1.7.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Der natürliche Schadstoffabbau läuft im Untergrund vorwiegend unter eisen- und sulfatreduzierenden Bedingungen ab. Dabei entstehendes zweiwertiges Eisen und Sulfid fallen als Eisensulfid im Grundwasserleiter aus (Eckert, 2000, Wisotzky, 2000).

Bei den sich im Rahmen der KORA-Untersuchungen im NA-Feld ausbreitenden Schadstoffen handelt es sich im Wesentlichen um Toluol, Naphthalin und Acenaphthen. Zwei Jahre nach Abschalten der zwei Sanierungsbrunnen 19059 und 19125 im Schadenszentrum haben die Schadstoffe den 150 m weiter im Abstrom gelegenen Sanierungsbrunnen 19071 noch nicht erreicht (s. Abbildung 16). Demnach erfolgt die Ausbreitung der organischen Schadstoffe sehr langsam und langsamer als die des Grundwassers. Im Fahnenzentrum wurden Maximalkonzentrationen von bis zu 90 mg/l Toluol und 10 mg/l Naphthalin an der Grundwasseroberfläche gemessen. Die maximale Fahnenbreite beträgt rund 50 m und ist damit deutlich schmaler als vor der Eintragstellensanierung mit ca. 100 m.

Die Untersuchungen belegen, dass der natürliche Schadstoffabbau an diesem Standort vor allem unter sulfatreduzierenden Bedingungen abläuft. In Abbildung 16 ist deutlich die Sulfatreduktionszone innerhalb der Schadstofffahne zu erkennen. Während im Fahnenzentrum die Sulfatkonzentration stark abnimmt, steigt die Sulfidkonzentration auf bis zu 37 mg/l an. Parallel dazu steigen die δ^{34}S-Sulfat- und δ^{18}O-Sulfat- Isotopenwerte auf +56‰ bzw. +16 ‰ an. Die δ^{34}S-Sulfid- Werte sind stets niedriger als die δ^{34}S-Sulfat- Werte und erreichen maximal +20,4 ‰. Zugleich steigt die TIC- Konzentration um 50 mg/l an und der δ^{13}C TIC sinkt von ca. -18 ‰ auf -24 ‰ durch den Eintrag von isotopisch leichtem CO_2 aus dem Schadstoffabbau. Die Nitratkonzentration liegt im gesamten NA-Feld unter der Nachweisgrenze.

Diese Konzentrationsentwicklungen lassen sich nicht nur räumlich sondern auch zeitlich verfolgen, wie die Messreihe der im Fahnenzentrum liegenden Multilevel-Messstelle 19202 verdeutlicht (s. Abbildung 17). Mit den ankommenden Schadstofffrachten (BTEX, Naphthalin) sind eine deutliche Abnahme der Sulfat- und eine Zunahme der Sulfidkonzentration verbunden. Die gleichzeitig ansteigende TIC-Konzentration belegt ebenfalls den Abbau von organischen Substanzen unter sulfatreduzierenden Bedingungen.

In der abschließenden Betrachtung wird deutlich, dass natürliche Abbauprozesse auch nach einer Eintragsstellensanierung und der damit verbundenen vorübergehenden Milieuänderungen wieder ihre ursprüngliche Effektivität erreichen. Ein wesentlicher limitierender Faktor ist allerdings die geringe Zumischung von Oxidationsmitteln über Dispersion in die Schadstofffahne. Somit kommt es trotz des nachweisbaren mikrobiellen Schadstoffabbaus zur beobachteten Ausbreitung der Schadstoffe.

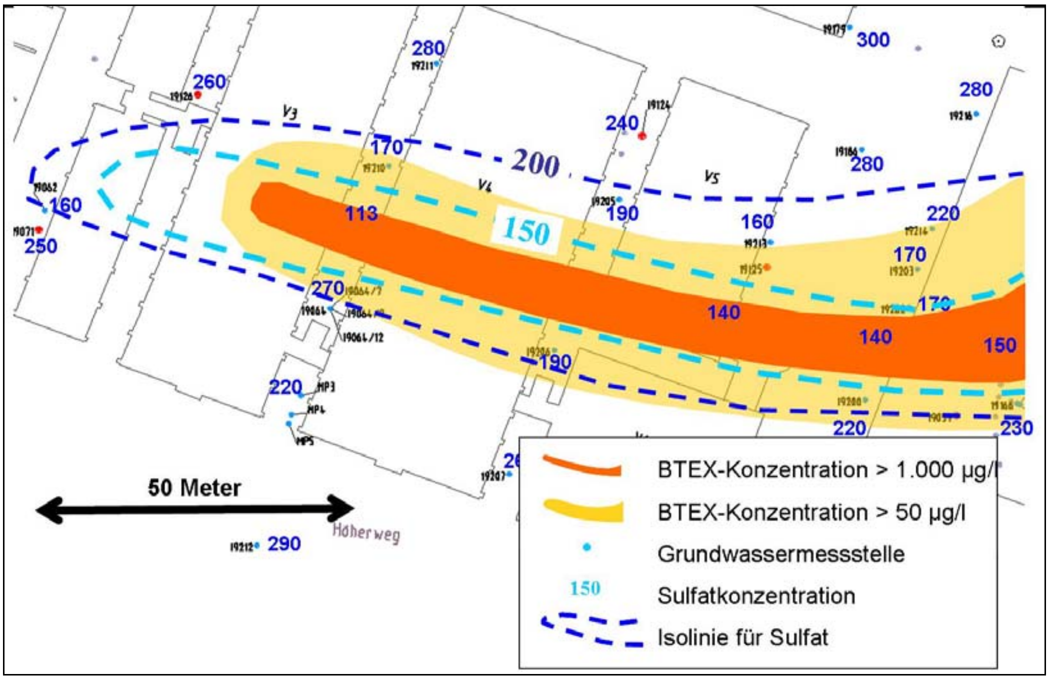


Abbildung 16: Aktuelle BTEX-Fahnenausdehnung und Sulfatkonzentrationen im Abstrom der Eintragsstelle

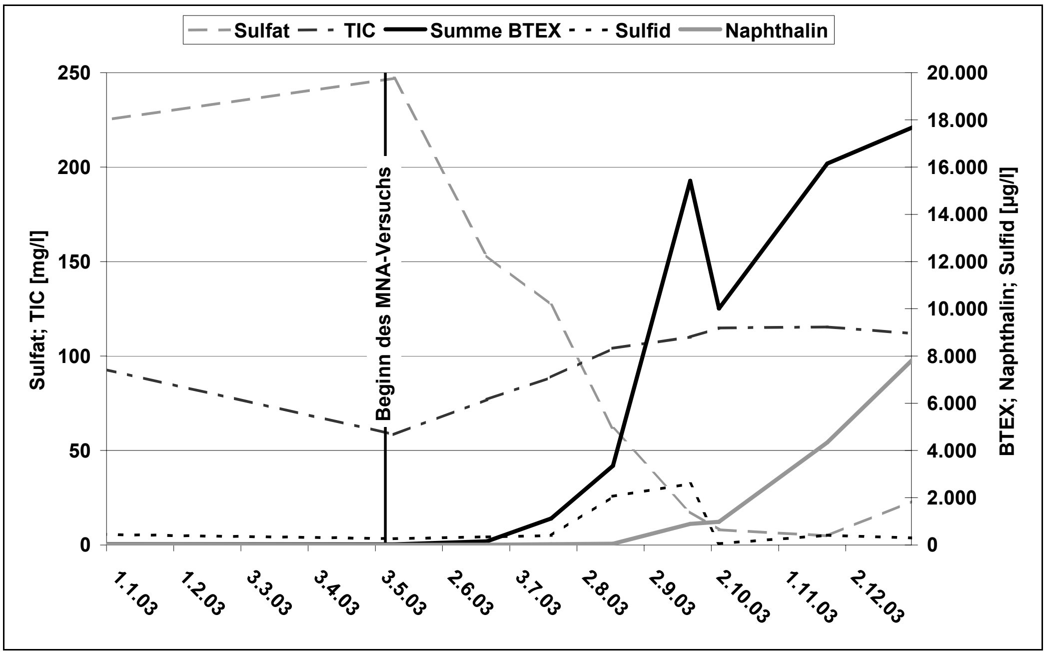


Abbildung 17: Zeitreihen für die obere Tiefe einer Multilevel-Messstelle (19202) im Fahnenzentrum

Zur Minderung dieser Limitation und zur Stimulierung des Schadstoffabbaus wurde Nitrat in das ENA-Testfeld infiltriert. Die ENA-Untersuchungen lassen erkennen, dass das Nitrat prinzipiell dazu genutzt werden kann, die am Standort vorkommenden Schadstoffe zu oxidieren. Allerdings wird der Schadstoffabbau bei gleichzeitigem Vorkommen von Sulfiden im Untergrund gehemmt, da das infiltrierte Nitrat zunächst überwiegend für die Sulfidreoxidation verwendet wird. Erst wenn die Sulfide weitestgehend aufoxidiert sind, setzt ein verstärkter Abbau der Schadstoffe ein.

Deutlich ist dieser Effekt in dem in Abbildung 18 dargestellten Austragskurven aus dem zugehörigen Säulenversuch zu erkennen. Der gemessene Nitratverbrauch ist hier dem berechneten Nitratverbrauch gegenübergestellt, der sich stöchiometrisch aus dem gemessenen Sulfatanstieg ergibt. Die Differenz aus dem berechneten Nitratverbrauch für die gemessene Sulfatfreisetzung und dem gemessenen Nitratverbrauch kann für den mikrobiologischen Abbau der im Sediment enthaltenen PAK genutzt worden sein. Während der ersten 25 ausgetauschten Porenvolumen des Säulenversuches wurde 75 % des infiltrierten Nitrats für die Sulfidoxidation verwendet. Der maximale Sulfataustrag und die maximale Nitratreduktion waren im 8. ausgetauschten Porenvolumen zu beobachten. Auf die Schadstoffreduzierung waren in diesem Zeitraum lediglich 20 % des verbrauchten Nitrats zurückzuführen. In der zweiten Hälfte des Versuches wurde kaum noch Sulfat freigesetzt und der Nitratverbrauch ging entsprechend zurück.

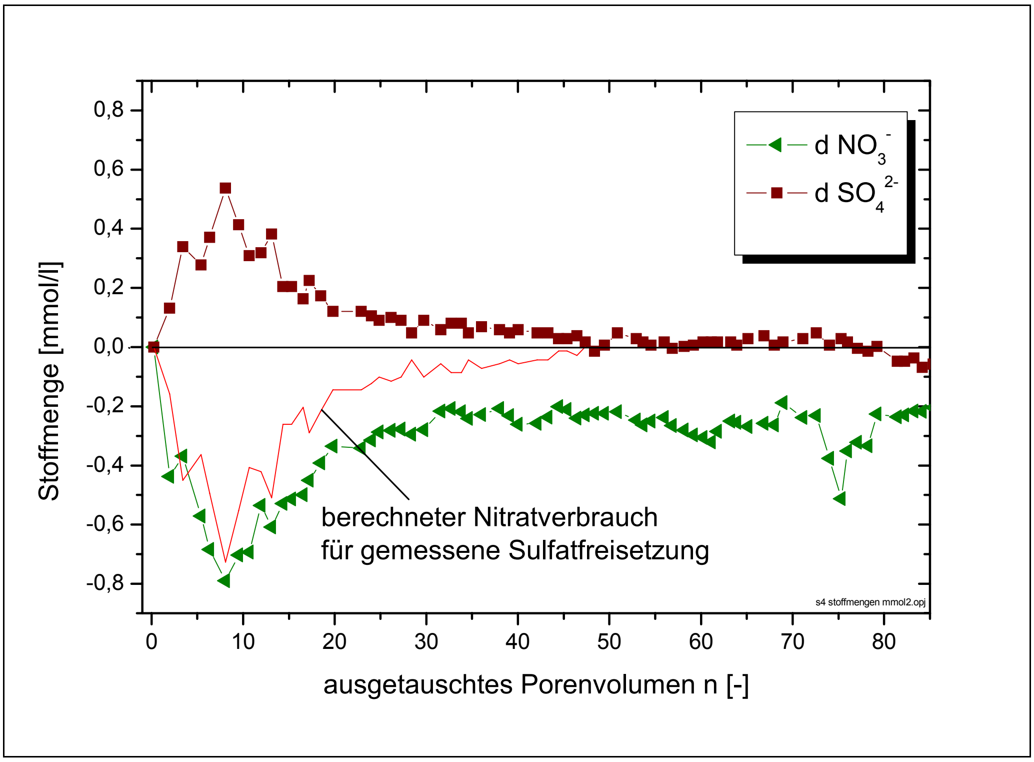


Abbildung 18: Stoffmengendifferenzen (d) für Nitrat und Sulfat gegen das ausgetauschte Porenvolumen

An diesem Standort ist davon auszugehen, dass sich noch erhebliche Mengen an reduziertem Schwefel im gesättigten Bereich befinden. Zudem ist davon auszugehen, dass aus den verbliebenen Schadstoffquellen (i.R. als residuale Phase vorhanden) noch über viele Jahrzehnte eine Schadstoffemission ins Grundwasser erfolgt (Grathwohl, 2001). Die Dauer der ENA-Maßnahme müsste sich demzufolge über einen sehr langen, nicht hinreichend bestimmbaren, Zeitraum erstrecken. Zudem erfolgte bei einer vollständigen Nutzung des infiltrierten Nitrates (50 mg/l) für den mikrobiellen Abbau der Schadstoffe immer noch eine Emission aus der Schadensquelle. Zusammenfassend wird deutlich, dass eine ENA-Maßnahme unter solchen Standortbedingungen nicht zielführend und nicht verhältnismäßig ist. Prinzipiell erfordern ENA-Maßnahmen exakte Kenntnisse über die Lage der Schadstoffquelle und der Schadstofffahne. Außerdem muss durch eine angepasste Infiltrationstechnik verhindert werden, dass zusätzlich infiltrierte Elektronenakzeptoren ungenutzt an den zu oxidierenden Schadstoffen vorbeiströmen.

Eine hydraulische Sicherung kann zwar die Schadstofffahne deutlich verkürzen, aber die Sanierungsdauer wird dadurch kaum beeinflusst und müsste somit auch über viele Jahrzehnte durchgeführt werden. Die Eintragsstellensanierung ist folglich die effektivste Maßnahme zur Verringerung der Belastungssituation. Die Bewertung der Effektivität von NA vor dem Hintergrund der Verhältnismäßigkeit weitergehender aktiver Sanierungsschritte muss zeigen, ob die nach der Bodensanierung verbleibende Emissionen allein den natürlichen Schadstoffminderungsprozessen im Aquifer überlassen werden können.

C1.7.2 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA am Untersuchungsstandort

In einem öffentlich-rechtlichen Vertrag zwischen der SWD-AG und der Stadt Düsseldorf wurden die baurechtlichen Genehmigungen für die geplante vollständige, gewerbliche Neunutzung des in zentraler Stadtlage gelegenen Geländes direkt an die Weiterführung notwendiger Sanierungsmaßnahmen gekoppelt. Neben einer umfangreichen Eintragstellensanierung wurde am Standort eine hydraulische Sicherung installiert.

Die Gelände- und Laborexperimente haben verdeutlicht, dass nach der erfolgten Eintragsstellensanierung aus im Boden verbliebenen Restbelastungen kontinuierlich Schadstoffe in das Grundwasser abgegeben werden. Ein Bodenaushub ermöglicht es zwar, innerhalb von überschaubaren Zeiträumen erhebliche Schadstoffmassen aus dem Untergrund zu entfernen (Liebich et al., 2000), bei großflächigen Verunreinigungen, insbesondere wenn auch die gesättigte Bodenzone betroffen ist, wird eine vollständige Sanierung aber sehr aufwändig bzw. technisch nahezu unmöglich. Am Standort Düsseldorf verursacht die nach der aktiven Quellensanierung verbliebene Restbelastung Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser deutlich oberhalb der Sanierungszielwerte. Da diese Emissionen für viele Jahrzehnte andauern werden, ist es notwendig, nachfolgend ein Sanierungskonzept zu beschließen, das auch über langfristige Zeiträume geeignet ist, eine Gefährdung weiterer Schutzgüter abzuwehren, aber den Standorteigner bzw. Verursacher der Störung nicht unverhältnismäßig belastet.

Mit der zuständigen Behörde wurde die getestete ENA-Maßnahme mit einer Nitratzudosierung einvernehmlich als nicht zielführend eingestuft (Richters et al., 2006). Die Nutzung von NA-Prozessen ist am Standort Düsseldorf bisher nur im Schutz der bestehenden hydraulischen Fahnensicherung möglich. Ein weitergehendes Sanierungskonzept, bei dem MNA als Sicherungsstrategie eine stärkere Rolle spielen könnte, wird zurzeit mit der zuständigen Behörde diskutiert.

C1.8 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Der Modellstandort Düsseldorf Flingern weist eine typische Grundwasserbelastung für Gaswerke im Bereich von Lockergesteinsaquiferen auf. Da sich zahlreiche dieser ehemals am Stadtrand gelegenen Altstandorte heute in zentraler Lage befinden, wird zunehmend eine Reaktivierung und Umnutzung der brachliegenden Flächen wünschenswert. Die an diesem Standort gewonnenen Erfahrungen können an anderen Standorten für die Wahl von Sanierungsoptionen und eine nachfolgende Neunutzung angewendet werden.

Vor Beginn der Bodensanierungsmaßnahmen im Jahre 1996 wurde an diesem Standort die Grundwasserbelastung intensiv erkundet, beschrieben und natürliche Schadstoffminderungsprozesse unter vornehmlich sulfatreduzierenden Bedingungen nachgewiesen. Die durch die Bodensanierung erzielte Verringerung der Grundwasserbelastung ist gut dokumentiert. Eine, nach dem Abschalten der Sanierungsbrunnen, neu ausgebildete Belastungsfahne und Limitierungen des Schadstoffabbaus wurden ebenfalls durch Geländearbeiten und Laborversuche detailliert untersucht.

Als Optionen für den Umgang mit den nach der Bodensanierung noch vorhandenen Restbelastungen wurden in der Vergangenheit und verstärkt im Rahmen des KORA-Projektes Erfahrungen mit MNA, ENA sowie der hydraulischen Sicherung gesammelt.

Die ursprüngliche Grundwasserbelastung konnte zwar durch eine Quellensanierung erheblich reduziert werden, die im Untergrund verbliebenen Restbelastungen werden aber noch absehbar mehrere Jahrzehnte Grundwasserbelastungen oberhalb der Sanierungszielwerte verursachen.

Der Vergleich der drei Sanierungskonzepte „stimulierte natürliche Selbstreinigung" (ENA), „überwachte natürliche Selbstreinigung" (MNA) und „pump-and-treat" (P&T) als hydraulische Sanierungsmaßnahme zeigt sehr schnell, dass die ENA-Maßnahme an diesem Standort nicht zielführend ist. Durch eine Nitratinfiltration wird das biologische Abbaupotenzial zwar erhöht, die hier eingestellten 50 mg/l reichen aber nicht aus, um die Schadstoffkonzentration in der betrachteten Messstelle signifikant zu verringern. Selbst wenn das infiltrierte Nitrat nicht mit im Untergrund vorhandenen Sulfiden reagiert, ist die Quellstärke der Schadstoffe zu groß, um mit 50 mg/l Nitrat mineralisiert werden zu können. Eine Erhöhung der Nitratkonzentration könnte die Abbauleistung, wie in dem Säulenversuch 8 beobachtet, möglicherweise verbessern. Aber gleichzeitig würde so die in 14 m Tiefe ungenutzt vorbeiströmende Nitratfracht deutlich ansteigen und zu einer weiteren Abweichung des nach europäischer Wasserrahmenrichtlinie geforderten chemisch guten Zustandes des Grundwasserleiters führen.

Die hydraulische Sicherung ist zwar gut geeignet, die Schadstofffahne deutlich zu verkürzen, die Sanierungszeitdauer wird dadurch aber nicht signifikant beeinflusst. Hier ist zu prüfen, ob die Aufrechterhaltung einer aktiven hydraulischen Maßnahme über viele Jahrzehnte verhältnismäßig ist.

Die sich im NA-Testfeld neu ausbreitende Schadstofffahne ist schmaler und geringmächtiger als die ursprüngliche Fahne vor der Eintragsstellensanierung. Deutlich ist eine Retardation der Schadstoffe gegenüber dem konservativen Transport zu beobachten. Die Frachtminderungen mit zunehmender Fließstrecke zeigen, dass die natürlichen Selbstreinigungsprozesse auch nach der mit einer Eintragsstellensanierung verbundenen vorübergehenden Milieuänderungen wieder ihre ursprüngliche Effektivität erreichen. Ein wesentlicher limitierender Faktor ist hierbei allerdings das zu geringe Angebot an Oxidationsmitteln, wie die teilweise sehr geringen Sulfatkonzentrationen bis unterhalb der Bestimmungsgrenze im Fahnenzentrum zeigen. Ist das Sulfat im Fahnenzentrum aufgebraucht, muss erst mittels Dispersion und Diffusion neues Sulfat vom Fahnenrand nachgeliefert werden. Somit kommt es trotz des nachweisbaren mikrobiellen Schadstoffabbaus zur beobachteten Ausbreitung der Schadstoffe.

C2 Ehemalige Kokerei Castrop-Rauxel (KORA-Projekt 2.3)

C2.1 Ziele des Projektes

Ziel des Verbundvorhabens war es, geeignete Beurteilungs- und Monitoringinstrumente für folgende Fragestellungen zu entwickeln und zu testen:

- in welchem Maß in den BTEX-/PAK-Schadstofffahnen natürliche Schadstoffminderungs- und Rückhalteprozesse stattfinden,
- ob diese auch längerfristig ausreichend sind, eine weitere Schadstoffausbreitung zu verhindern und
- ob eine kostenintensive Sanierung der Kontaminationsquelle und -fahne durch die Anwendung eines MNA-Konzeptes ersetzt werden kann.

Mit Hilfe von numerischen Modellierungen sollten anhand verschiedener Szenarien die vermuteten Transport- und Abbauprozesse unter Variation der Eingangsparameter und somit das langfristige Ausbreitungsverhalten der Schadstofffahne untersucht werden.

Aufgrund des Ausmaßes der Kontaminationen gelten auf dem Standort konventionelle Sanierungsmaßnahmen, wie das Auskoffern der Quellen oder eine Sicherung mit geschätzten Kosten in Höhe von ca. 145 Mio. €, als kostenintensiv.

C2.2 Standortbeschreibung

Der ehemalige Zechen- und Kokereistandort Victor 3/4 liegt im nördlichen Ruhrgebiet in der Stadt Castrop-Rauxel. Er erstreckt sich über eine Fläche von rund 39 ha, die sich im Besitz der LEG Stadtentwicklungsgesellschaft GmbH & Co. KG befindet.

C2.3 Historie – Nutzungsphase und aktuelle Standortsituation

C2.3.1 Nutzungsphase

1905 – 1907	Errichtung der Zechenanlage und Inbetriebnahme
1939 – 1945	Während des zweiten Weltkrieges wurden die Industrieanlagen stark zerstört, sodass zu diesem Zeitpunkt der Hauptschadstoffeintrag in den Bereichen Kokerei/Nebengewinnung und Klärteiche vermutet wird.
1972	Direkt nach der Stilllegung wurden die Anlagen abgebrochen und das Gelände mit dem angefallenen Bauschutt eingeebnet.

C2.3.2 Nachsorge

Im Rahmen einer Neuerschließung ist der östliche Grundstücksbereich in eine gewerblich-industrielle Nutzung überführt worden. Der westliche und zentrale Bereich soll als Industrienatur "Wald" bzw. "Grünfläche" mit teilweisem Betretungsverbot erhalten bleiben. Eine Erschließungsstraße durchquert das Grundstück von Ost nach West.

Auf dem ehemaligen Zechen- und Kokereistandort liegen zwei Haupteintragsbereiche insbesondere für die Schadstoffe PAK und BTEX vor (s. Abbildung 20). Einer davon, die Kokerei mit ihren Nebengewinnungsanlagen, liegt im Süden. Von der Schadstoffquelle hat sich im Grundwasser eine Schadstoffahne mit einer Länge von ca. 325 m und einer Breite von ca. 250 m ausgedehnt. Im Südwesten liegen die Klärteiche, an denen sich eine weitere Schadstofffahne über eine Länge von ca. 240 m ausgebreitet hat. Zudem ist die gesamte Fläche mit Bergematerial und mit dem bei dem Abbruch der Gebäude anfallenden Bauschutt eingeebnet worden, wodurch es zur Verschleppung von Schadstoffen gekommen ist.

C2.3.3 Sanierungsmaßnahmen

- Klärteiche: Durchführung einer hydraulischen Sanierung/Sicherungsmaßnahme im Quartär und in der Kreide über eine herkömmliche pump-and-treat Maßnahme.
- östliche Teilfläche: Durchführung einer bautechnischen Aufbereitung zur Kampfmittelsuche, zur Schaffung eines tragfähigen Untergrundes sowie zur schadlosen Verwertung bzw. Entsorgung der im Rahmen der bautechnischen Aufbereitung anfallenden belasteten Auffüllungsmassen.
- ehem. Kokerei und Nebengewinnungsanlagen: Umsetzung eines MNA-Konzeptes im quartären Grundwasserleiter nach Vorlage der Ergebnisse aus dem Forschungsvorhaben. In der Kreide ist noch keine abschließende Bewertung erfolgt. Im Quellbereich sind nach dem bisherigen Kenntnisstand auch in Zukunft keine aktiven Sanierungsmaßnahmen geplant.

C2.3.4 Hinweise auf Natural Attenuation

Vom Grundsatz her nachgewiesen sind NA-Prozesse bereits vor dem Forschungsvorhaben nach umfangreichen hydrogeologischen und geochemischen Voruntersuchungen einschließlich eines 3D-Strömungsmodells. Unter der Annahme, dass der Hauptschadstoffeintrag infolge von Kriegseinwirkungen entstanden ist, sind bei einer geschätzten Abstandsgeschwindigkeit von ca. 35 m/a (3D-Strömunsgmodell) verhältnismäßig kurze Schadstofffahnen von ca. 325 m kartiert worden, was auf bedeutende natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse hinweist.

C2.4 Geologie & Hydrogeologie

Das Untersuchungsgebiet befindet sich am Südrand des Münsterländer Kreidebeckens. Unter ca. 7 m mächtigen Niederterrassenablagerungen der Emscher (Quartär) steht mit einer Mächtigkeit von ca. 300 m der so genannte Emschermergel (Oberkreide, Coniac, Santon) an. An seiner Oberfläche hat sich eine Verwitterungsschicht aus schluffigem Ton bzw. tonigem Schluff mit geringen Sandanteilen ausgebildet (s. Abbildung 19).

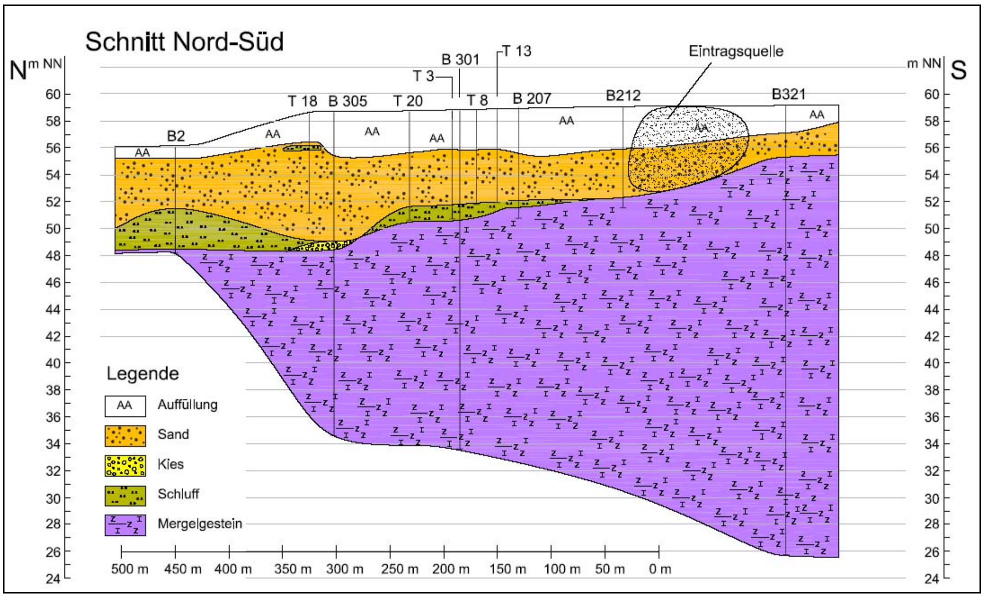


Abbildung 19: Geologischer Nord-Süd-Schnitt durch das Gelände des Standortes Castrop-Rauxel

Im gesamten Untersuchungsgebiet liegt eine Auffüllung mit Mächtigkeiten von 0,2 m bis mehr als 6 m vor. Zum größten Teil setzt sich diese Auffüllung aus Bergematerial zusammen, als Nebenbestandteile treten Bauschutt (Ziegel- und Mauerwerksreste), Asche, Schlacke und Basaltschotter auf, in die zum Teil mineralische Böden wie Schluffe und Sande eingelagert sind.

Das erste Grundwasserstockwerk wird aus den quartären Lockersedimenten und den unteren Lagen der aufliegenden anthropogenen Aufschüttungen gebildet, das zweite Grundwasserstockwerk aus den offenen Klüften der oberkreidezeitlichen Schichten (s. Tabelle 25). Vereinzelt ist eine Korrespondenz der beiden Aquifere wahrscheinlich, künstliche Störungen sind zudem im Bereich der Schachtbauwerke der Zeche erkennbar.

Tabelle 25: Kennwerte der Grundwasserstockwerke

	Einheit	**1. Stockwerk**	**2. Stockwerk**
Art	-	Quartärer Porengrundwasserleiter	Kluftgrundwasserleiter der Kreide
Lithologie	-	schluffige Fein- bis Mittelsande mit wechselnden Anteilen von Tonen, z.T. Kiesablagerungen, anthropogene Auffüllung	Tonmergel, Ton- und Sandmergelsteine
Wassererfüllte Mächtigkeit	m	< 5,0 bis 7,4	max. 60 bis 80
k_f-Wert	m/s	1×10^{-3} bis 1×10^{-6}	$5{,}5 \times 10^{-6}$ bis 3×10^{-8}
Effektive Porosität	-	~ 0,2	-
Grundwasserflurabstand	m u. GOK	Frühjahr: 0,0 (SO)-5,0 (SW) Herbst: 0,7 (SO)-5,9 (SW)	-
Zeitl. Schwankungsbereiche	m	0,36 - 1,46	0,36 - 1,62
Hydraulischer Gradient	m/m	0,007 - 0,016	0,005 - 0,009
Fließgeschwindigkeit	m/a	ca. 17 - 35	ca. 0,02 - 7,8
Fließrichtung		Westnordwest bis Nordnordwest; im Westen in Richtung Deininghauser Bach (Westen).	Nordwest bis Nordnordwest

C2.5 Kontamination

Durch die langjährige industrielle Nutzung ist es an mehreren Stellen zu erheblichen Einträgen von PAK und BTEX, untergeordnet auch von Phenolen und Kohlenwasserstoffen, in den Untergrund gekommen. Die Kontaminationen teilen sich dem ersten und zweiten Grundwasserstockwerk mit. Im Bereich der ehemaligen Kokerei/Nebengewinnung liegt eine Eintragsquelle von ca. $250 * 100\ m^2$ vor. Neben den o.g. Schadstoffen sind auch Heterozyklen und Metabolite nachgewiesen worden. Im Bereich der Klärteiche im Südwesten des Geländes sind über eine Fläche von $160 * 45\ m^2$ Schadstoffe in den Untergrund eingetragen worden. Dieser Schadensbereich wird im Folgenden nicht näher betrachtet, da dort eine aktive Sanierungsmaßnahme durchgeführt wird.

Tabelle 26: Kontaminationssituation ehem. Kokerei/Nebengewinnung

	Einheit	1. Stockwerk	2. Stockwerk
max. Σ PAK-Gehalte	µg/l	35.000 (B241)	200.000 (B303)
Zusammensetzung	-	Naphthalin, im Abstrom auch Acenaphthen	Naphthalin, im Abstrom auch Acenaphthen
Schadstofffahnenlänge	m	ca. 325	Abgrenzung noch nicht abgeschlossen
max. Σ BTEX-Gehalte	µg/l	123.000 (T13)	45.000 (B309)
Zusammensetzung	-	Benzol, im Abstrom auch Toluol und Xylol	Benzol, im Abstrom auch Toluol und Xylol
Schadstofffahnenlänge	m	ca. 200	Abgrenzung noch nicht abgeschlossen
max. Σ Gehalte Heterozyklen und Metabolite	µg/l	ca. 22.000 (T14)	k.A.
Zusammensetzung	-	Inden, Benzofuran, 2-Hydroxychinolin nur im Schadenszentrum; Benzo(b)thiophen und Indan im Abstrom höher	k.A.
horizontale Ausdehnung	m	ca. 325	k.A.

k.A. keine Angaben

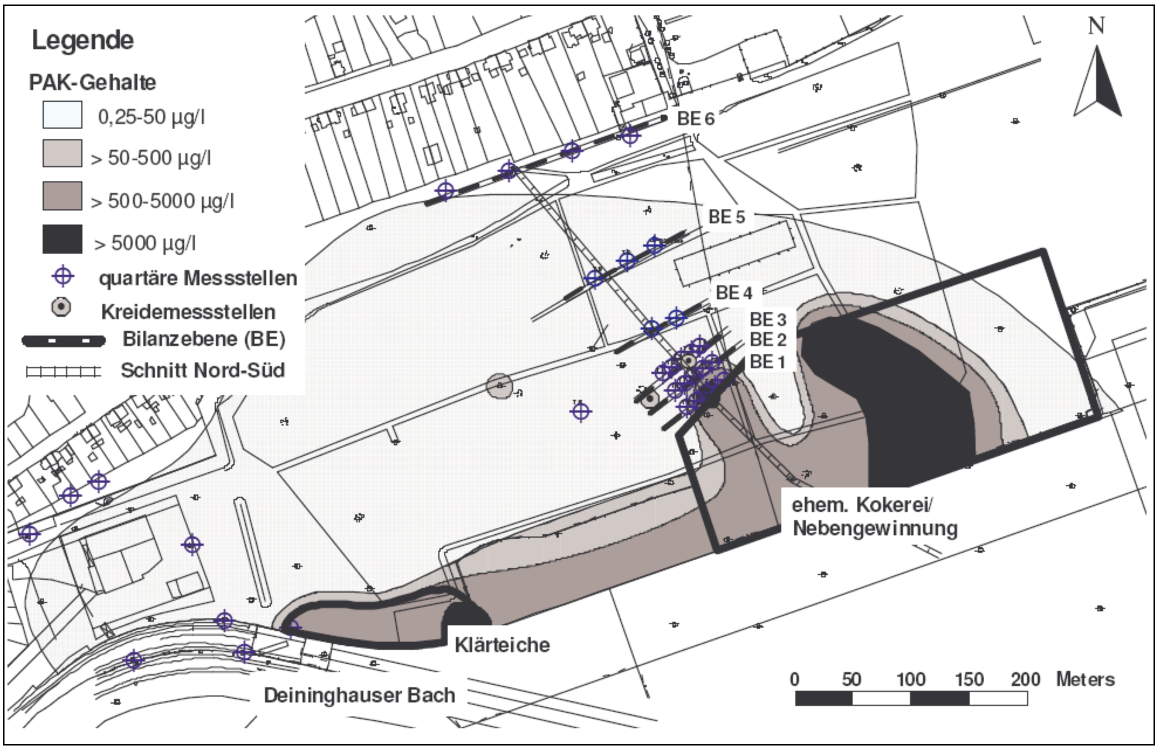


Abbildung 20: interpolierte PAK-Verteilung Dezember 2005 im quartären Grundwasserleiter

Die Schadstoffverteilung für PAK, wie sie im Dezember 2005 im quartären Grundwasserleiter kartiert wurde, ist in der Abbildung 20 dargestellt. Die Schadstoffverteilung für die BTEX ist vergleichbar, lediglich die horizontale Ausdehnung ist mit ca. 200 m geringer.

C2.6 Fragestellung und Vorgehensweise

Im Rahmen des Vorhabens wurden verschiedene Erkundungs- und Monitoringkonzepte sowie ergänzende Säulenversuche im Labor zur Ermittlung folgender Daten angewendet:

- Räumliche und zeitliche Auskartierung von Redoxzonen und Kontaminanten in der wässrigen Phase und der Festphase,
- Ermittlung der Sorptionskapazität des Aquifers,
- Langfristiges Nachlieferungspotenzial des Elektronenakzeptors Sulfat, das aus den Auffüllungen mit Bergematerial und Bauschutt ausgetragen wird,
- Nachweis von mikrobiologischen Abbauprozessen,
- numerische Modellierung und Prognose.

Mit Hilfe der Untersuchungen sollte geklärt werden, wie auf dem Standort eine konventionelle Sanierung der Kontaminationsquelle und -fahne durch die Anwendung eines MNA-Konzeptes ersetzt werden kann. Die im Projekt angewendeten Methoden sind der Abbildung 21 zu entnehmen.

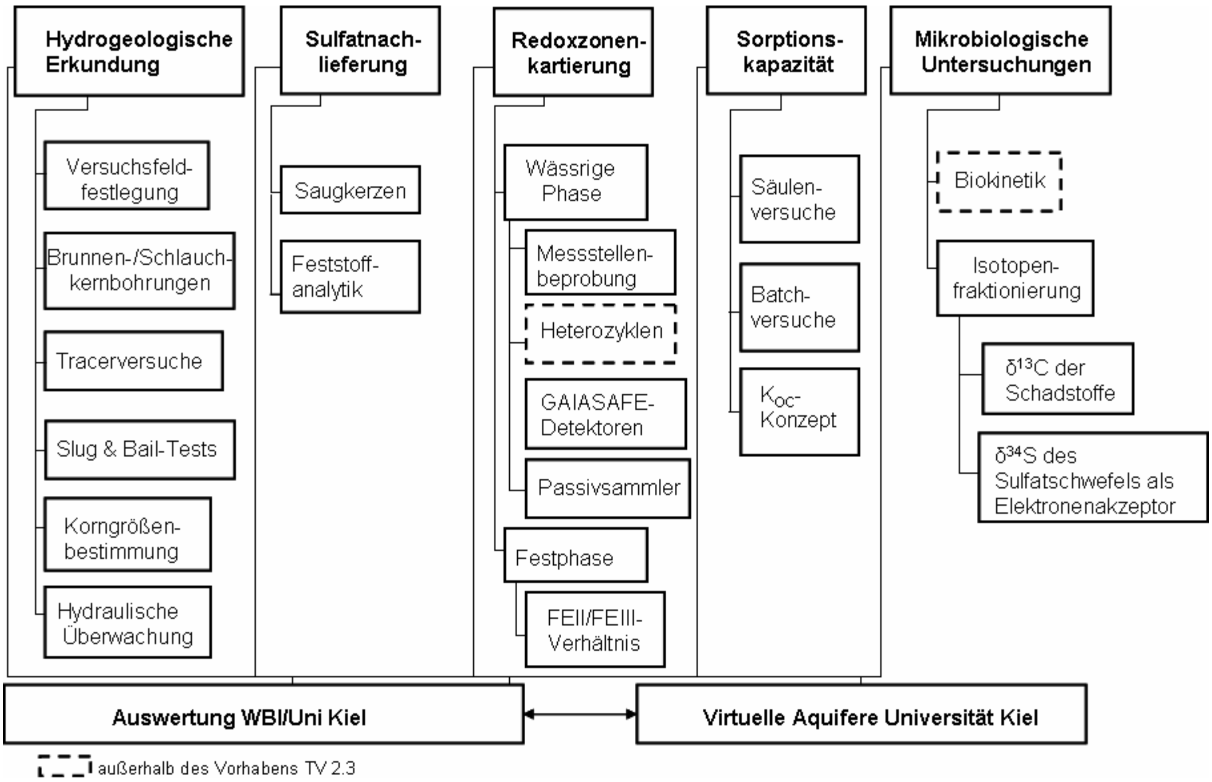


Abbildung 21: Übersicht zur methodischen Herangehensweise im FuE-Vorhaben

Ausgehend von der Eintragsquelle wurde in der Abstromfahne ein Messstellennetz mit jeweils zweifach- bzw. dreifach-horizontiert ausgebauten Grundwassermessstellen installiert (sechs Bilanzebenen). Diese Messstellen erfassen den ca. vier bis fünf Meter mächtigen

quartären Grundwasserleiter. Des Weiteren befindet sich im unbeeinflussten Aquifer die Referenzmessstelle T 17 (s. Abbildung 22).

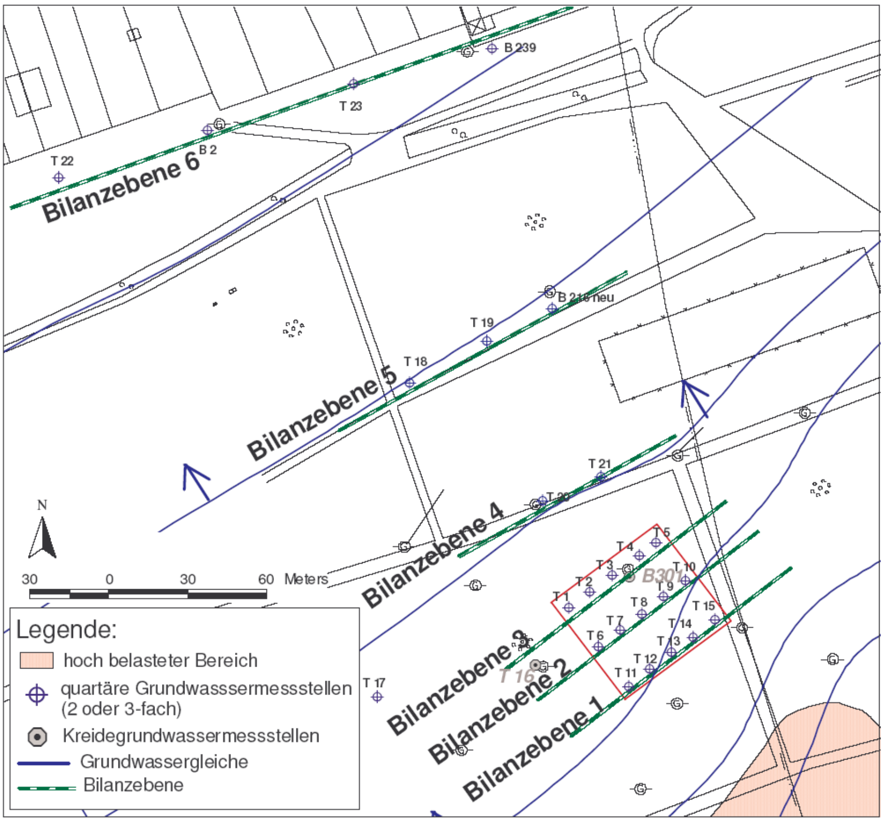


Abbildung 22: Lage der Messstellen und Bilanzebenen

C2.7 Ergebnisse

C2.7.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Mit den angewendeten Methoden sind folgende Einzelprozesse als maßgeblich identifiziert und quantifiziert worden (s. Abbildung 23):

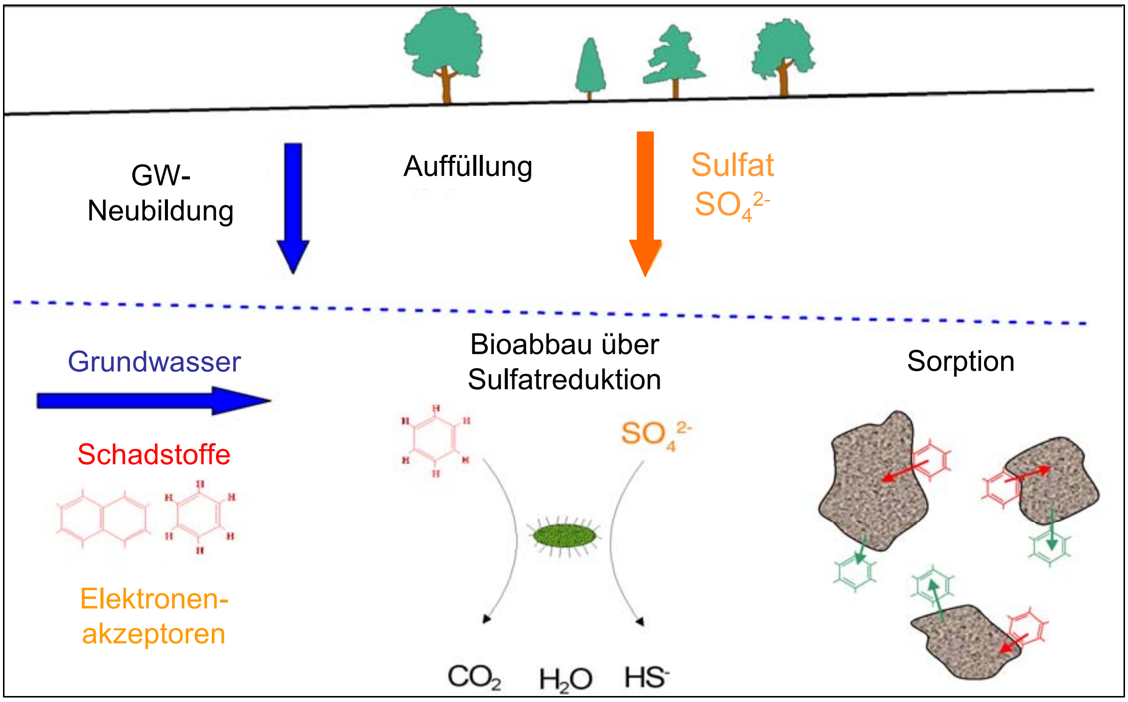


Abbildung 23: Identifizierte und quantifizierte Einzelprozesse am Standort

C2.7.1.1 Kartierung der Schadstofffahne

In Grundwasserfließrichtung liegt eine deutliche Verminderung der Schadstoffgehalte vor (s. Abbildung 24). So sind in der 6. Bilanzebene an der nördlichen Grundstücksgrenze keine BTEX und Kohlenwasserstoffe und nur geringe PAK-Gehalte von max. 0,46 µg/l (Hauptkomponente: Acenaphthen) nachgewiesen worden. Im Wasser der flachen Verfilterungen wurden keine PAK nachgewiesen. Auch NSO-Heterozyklen wurden mit max. 0,2 µg/l Σ Einzelsubstanzen nach Prioritätenliste (Isochinolin, 1-Methylisochinolin, 2,4-Dimethylchinolin) nur in geringen Gehalten nachgewiesen. Exemplarisch ist die Verteilung der BTEX und PAK in Grundwasserfließrichtung dargestellt (tiefe Verfilterung).

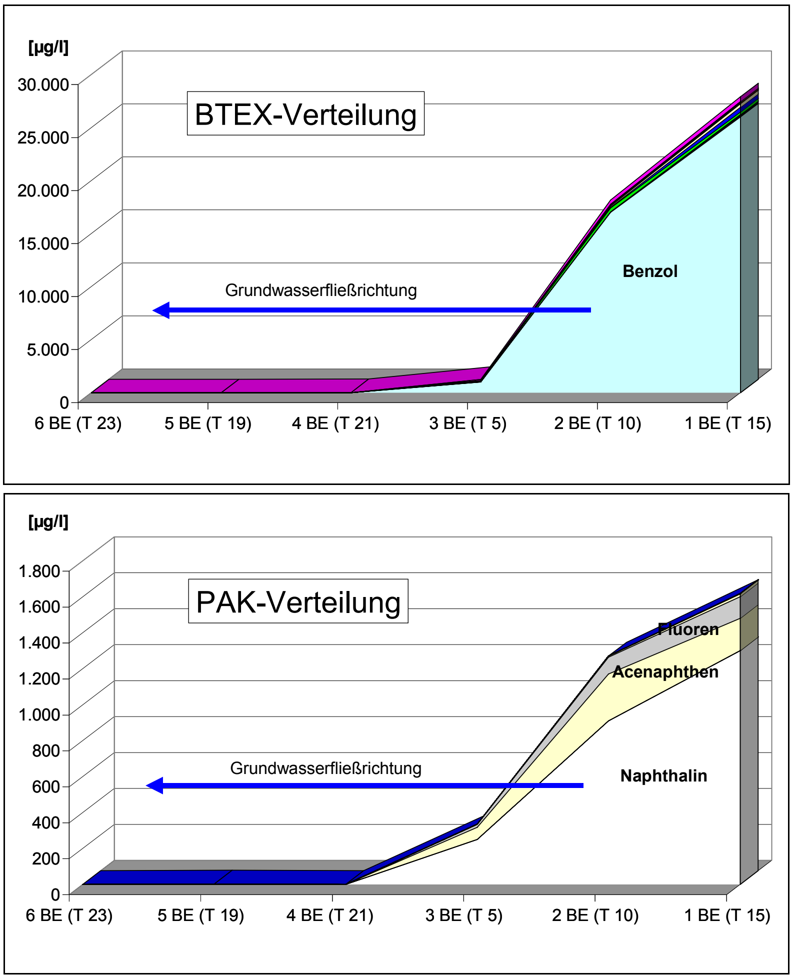


Abbildung 24: Konzentrationsverteilung in der Schadstofffahne, oben BTEX- und unten PAK- Verteilung (BE: Bilanzebene)

C2.7.1.2 Redoxzonenkartierung

Über verschiedene Untersuchungen zur Ermittlung der Redoxverhältnisse wurde nachgewiesen, dass in der Fahne vorwiegend sulfatreduzierende Bedingungen vorliegen.

So sind über laboranalytische Untersuchungen innerhalb des Bereichs mit den höchsten Schadstoffgehalten (die ersten drei Bilanzebenen) insbesondere in den tiefen Messstellen (ca. 1-2 m oberhalb der Aquiferbasis) niedrige Sulfatgehalte bei gleichzeitig hohen Methan- und Kohlendioxidgehalten nachgewiesen worden (s. Abbildung 25). Im weiteren Abstrom nehmen die Sulfatgehalte wieder zu, da eine ständige Nachlieferung aus der Auffüllung und Einmischungen aus den Fahnenrändern erfolgt.

Die Ergebnisse der laboranalytischen Untersuchungen konnten mittels der vorgenommenen in-situ-Messung des Redoxpotenzials mit einer MPS-D-Sonde (Multi-Parameter-Sonde) unterstützt werden. So lag das Redoxpotenzial innerhalb der ersten drei Bilanzebenen zwischen -316 und -99 mV und somit in dem aus der Literatur (Wiedemeier et al., 1999) bekannten sulfatreduzierenden und methanbildenden Bereich.

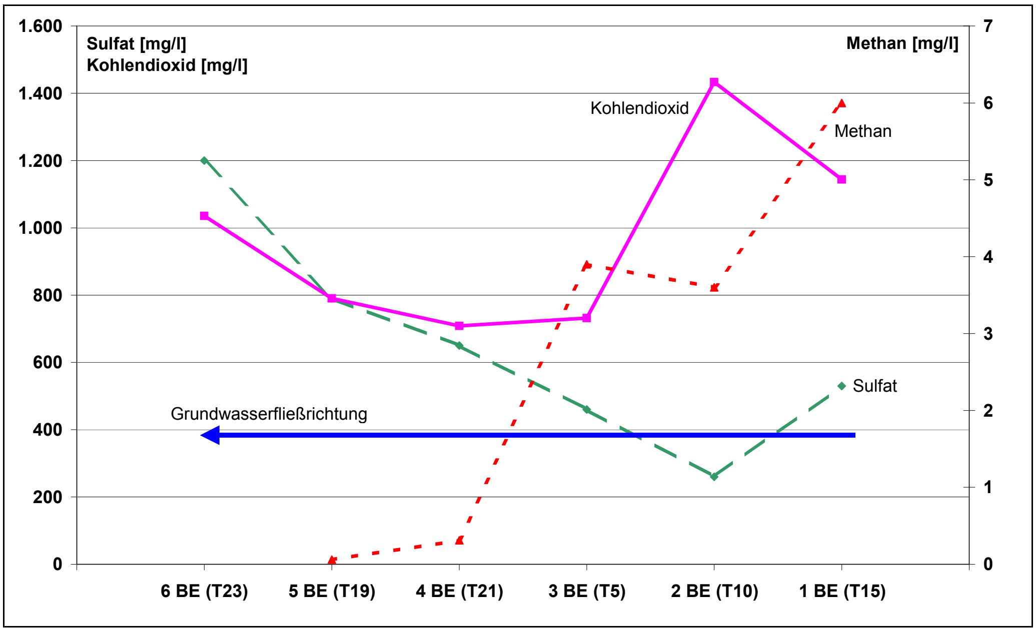


Abbildung 25: Profilschnitt Sulfat-, Kohlendioxid-, und Methanverteilung (tiefe Messstellen, April/November 2006, BE: Bilanzebene)

Die Aufnahme der Redoxzonen erfolgte in den Grundwassermessstellen zusätzlich durch Detektoren der Fa. GAIASAFE (Eisen/Mangan und Schwefel-Detektoren), die ebenfalls ein überwiegend sulfatreduzierendes Milieu anzeigten (s. Abbildung 26).



Abbildung 26: Schwefel-Detektor: (oben: 1 Woche, unten: 4 Wochen nach Beginn, Braunfärbung zeigt ein sulfatreduzierendes Milieu an

Die Reduktion von Schadstoffen unter eisenreduzierenden Bedingungen spielt nur eine untergeordnete Rolle. So zeigen die Untersuchungsergebnisse zur Verteilung von Eisen(II), Eisen(III) und Eisen(gesamt) im Sediment eine stark heterogene Verteilung. Lediglich bei der Betrachtung der Untersuchungsergebnisse der Eisen(II) und Eisen(gesamt)-Verteilung im Grundwasser ist zu beobachten, dass in den ersten drei Bilanzebenen in einigen Messstellen tendenziell höhere Gehalte [Fe_{ges} und Fe(II)] vorliegen als im Abstrom oder in der Referenzmessstelle. Dies ist ein Indiz dafür, dass in Teilbereichen auch der Abbau unter eisenreduzierenden Bedingungen stattfindet.

Bei der Betrachtung der Schadstoff- und Sulfatgehalte über die Tiefe zeigt sich der Einfluss der Nachlieferung von Sulfat aus der Auffüllung. Im oberen Aquiferbereich erfolgt durch die Nachlieferung eine Aufkonzentrierung an Sulfat, was der Abbaueffektivität zu Gute kommt, sodass sich das Vertikalprofil der Schadstoffe gegensätzlich verhält (s. Abbildung 27).

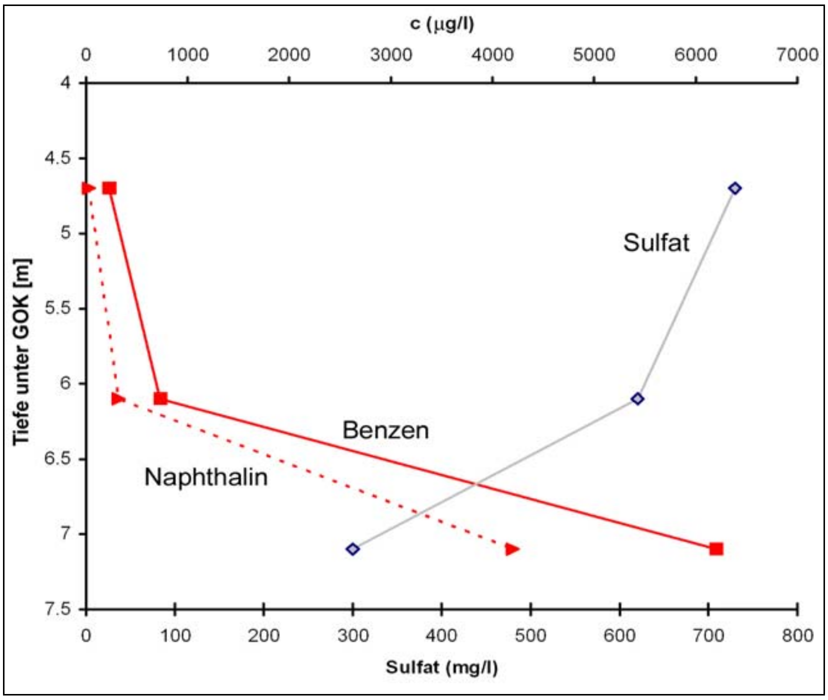


Abbildung 27: Sulfat- und Schadstoffkonzentrationen über die Aquifertiefe

Um das Potenzial der Nachlieferung von Sulfat aus der Auffüllung bestimmen zu können, sind Feststoff- und Sickerwasseruntersuchungen durchgeführt worden.

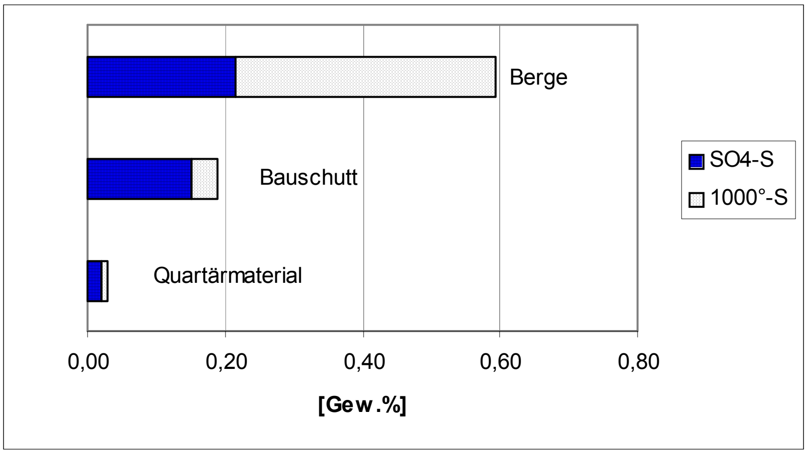


Abbildung 28: Mittelwerte der Feststoffuntersuchungen

Die Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen (s. Abbildung 28) zeigen, dass der überwiegende Anteil des in der Auffüllung aus Bauschutt gebundenen Schwefels in Form von Sulfatschwefel (SO_4-S) vorliegt. Die mit Abstand höchsten Gesamtschwefelkonzentrationen wurden im Bergematerial nachgewiesen. Der überwiegende Anteil liegt hier als elementarer Schwefel (1.000°-S) vor. Die Analysefraktion des elementaren Schwefels, vermutlich

Pyritschwefel, kann als die Menge betrachtet werden, die unter aeroben Bedingungen vollständig zu Sulfat oxidiert, und stellt somit das langfristige Nachlieferungspotenzial dar.

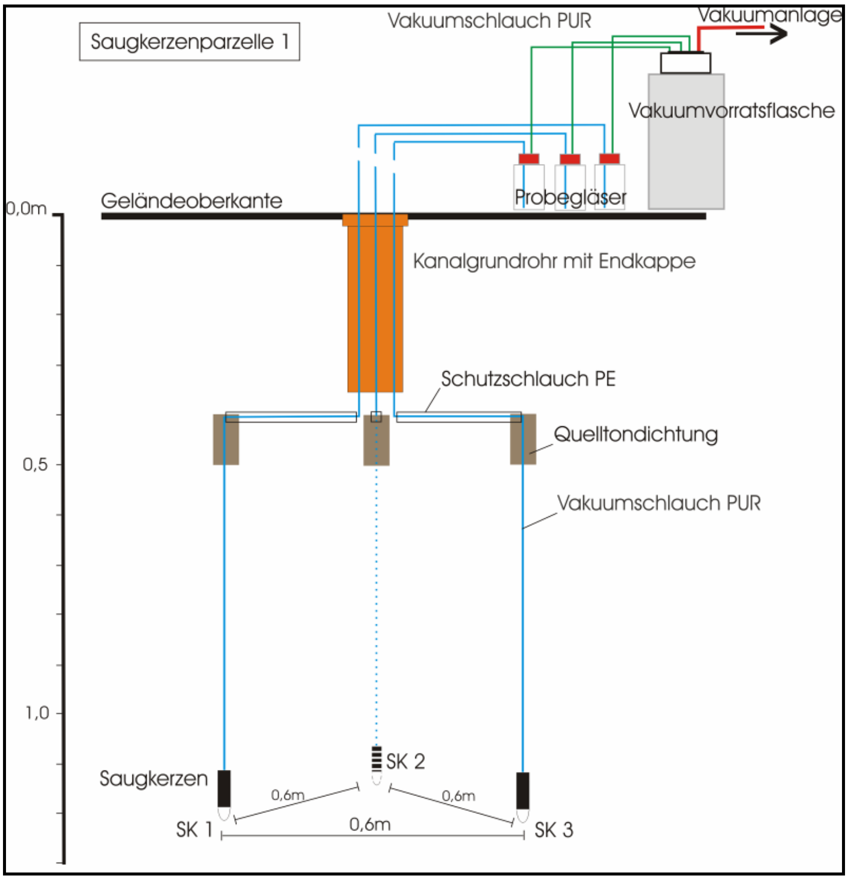


Abbildung 29: Saugkerzenanlage

Die Gewinnung von Sickerwasser erfolgte in drei Parzellen im Bereich der ersten drei Bilanzebenen mit Hilfe von Saugkerzen in einer Tiefe von 1,2 m (s. Abbildung 29 und Abbildung 30). Aus der Grundwasserneubildungsrate (105 mm/a) und der mittleren Konzentration von Sulfat (1.030 mg/l) im Bodenwasser wurden die aktuellen Sulfateinträge in den Aquifer abgeschätzt. Die Sulfat-Fracht des Sickerwassers pro Jahr beträgt demnach ca. 290 g/m²a.

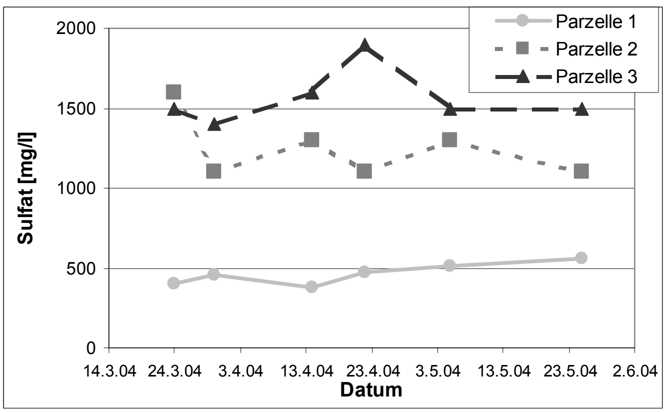


Abbildung 30: Sulfatkonzentration im Bodenwasser

C2.7.1.3 Nachweis der mikrobiologischen Abbauprozesse

Der Nachweis für den mikrobiellen Abbau unter sulfatreduzierenden Bedingungen ist über die Untersuchungen der Schwefel- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Sulfates bzw. der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des anorganischen Kohlenstoffes erfolgt.

Exemplarisch hierfür sind in der Abbildung 31 die Ergebnisse der Schwefelisotopenuntersuchungen dargestellt. Niedrige Sulfatgehalte im Grundwasser korrelieren hierbei mit einer deutlich mikrobiologisch induzierten Anreicherung des schweren Schwefelisotops ($\delta^{34}S$).

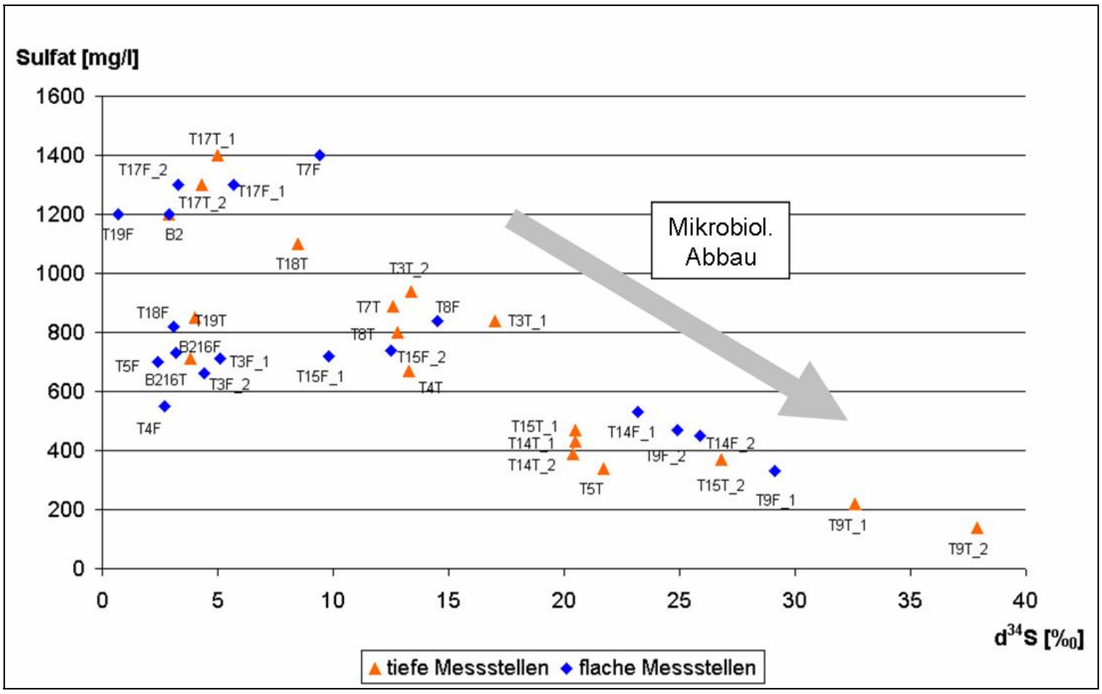


Abbildung 31: Sulfatkonzentration versus $\delta^{34}S$

Über die Untersuchungen zur Isotopenfraktionierung des organischen Kohlenstoffes der Schadstoffe war dagegen der Nachweis von mikrobiologischen Abbauprozessen nicht eindeutig zu führen. Bei den Hauptparametern Naphthalin und Benzol konnte weder eine Abnahme noch eine Zunahme der $\delta^{13}C$ gegenüber des $\delta^{12}C$ in Richtung Abstrom erkannt werden, während für Toluol eine Zunahme erkennbar war. Somit ist mit dieser Methode lediglich ein mikrobiologischer Abbau von Toluol nachgewiesen worden.

Von der Universität Bremen sind Mikrokosmenuntersuchungen zur Identifizierung und kinetischen Beschreibung der Abbauprozesse durchgeführt worden. In den standortbezogenen Mikrokosmen konnten bei der Schadstoffgruppe der PAK für Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren und bei der Schadstoffgruppe der BTEX für Benzol, Toluol und m-,p-Xylole ein Abbau unter sulfatreduzierenden und untergeordnet eisenreduzierenden Bedingungen nachgewiesen werden. Die Parameter Ethylbenzol und o-Xylol schienen in den Ansätzen persistent zu sein.

Zusätzlich wurde der Anteil der biologischen Abbauprozesse an der gesamten Verminderung der Schadstoffe im Vergleich zu den abiotischen Prozessen wie Sorption und Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände über Experimente mit ^{14}C-Schadstoff-Dotierung im Umwelttechnischen Labor Dr. Wienberg bestimmt. Neben dem mikrobiologischen Abbau und der Sorption der PAK an der Bodenmatrix wurde eine nicht zu vernachlässigende Fraktion der ^{14}C-PAK in Huminstoffe eingelagert oder als nicht-extrahierbare Rückstände festgelegt.

C2.7.1.4 Bestimmung der Sorptionskapazität

Die Ermittlung der Sorptionskapazität des Aquifers erfolgte nach dem K_{OC}-Konzept über die TOC-Gehalte im Aquiferbereich (< 0,1 Gew.-% bis max. 2,1 Gew.-%) und dem jeweiligen K_{OC}-Wert. Für Benzol liegt ein K_d-Wert von 0,161 ml/g und für Naphthalin von 2,054 ml/g vor.

Die tatsächlich im Sediment ermittelten Schadstoffgehalte liegen bei den BTEX bei max. 40,1 mg/kg und bei den PAK bei max. 260 mg/kg, wobei Benzol und Phenanthren die jeweils größte Fraktion ausmachen. Für Benzol wurden sorbierte Schadstoffgehalte bis max. 50,5 mg/kg und für Naphthalin bis max. 24,9 mg/kg abgeschätzt, was Schadstoffgehalten ähnlich denen im Sediment Gemessenen entspricht. In Anbetracht des Schadensalters (60 Jahre) ist die Sorptionskapazität im direkten Abstrom der Schadstoffquelle vermutlich bereits erschöpft.

C2.7.1.5 Frachtberechnung

Die Bestimmung der Schadstofffrachten erfolgte zunächst über die herkömmliche horizontierte Beprobung und die Bestimmung der Abstandsgeschwindigkeiten über hydraulische Parameter (k_f-Wert, hydraulisches Gefälle).

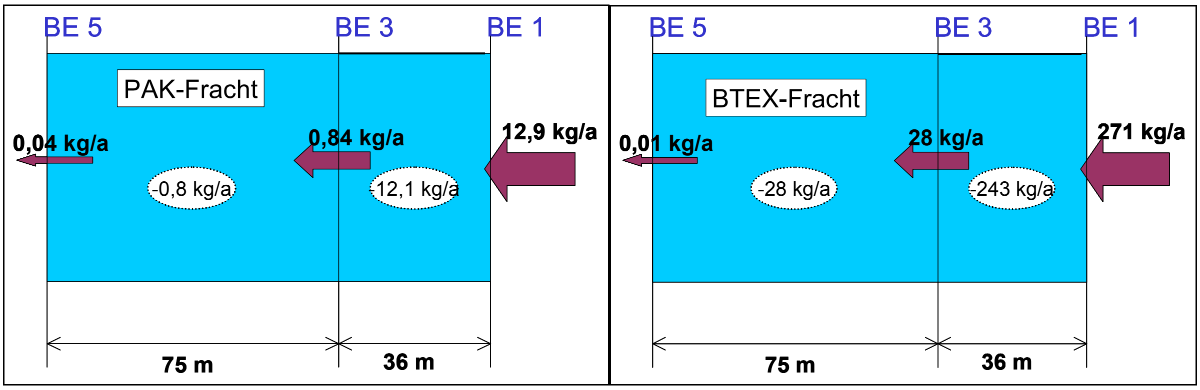


Abbildung 32: Ermittlung der Schadstofffrachten entlang der Hauptfließrichtung (BE: Bilanzebenen), links: PAK-Fracht und rechts: BTEX-Fracht

Eine Abschätzung der Frachten ergab auf einer Fließstrecke von 36 m (Bilanzebenen 1 und 3) eine Abnahme um 90 % für die BTEX bzw. um 93 % für die PAK (s. Abbildung 32). In der 5. Bilanzebene (T18, T19) werden lediglich ca. 0,04 kg/a PAK und 0,01 kg/a BTEX ausgetragen.

Die mit dem Tracerversuch ermittelten Abstandsgeschwindigkeiten liegen mit 17 m/a bis 18 m/a deutlich niedriger als die zuvor aus den k_f-Werten und dem hydraulischen Gefälle Abgeschätzten von ca. 30 bis 35 m/a. Die in der Abbildung 32 mit Abstandsgeschwindigkeiten von 30 bis 35 m/a abgeschätzten Schadstofffrachten stellen damit eine „worst-case“ Betrachtung dar.

C2.7.1.6 Numerische Modellierung und Prognose

Für die reaktive Transportmodellierung wurde das Modell TBC (Transport, Biochemistry and Chemistry) von Schäfer et al., 1998, verwendet. Es beinhaltet die hydrogeologischen und geochemischen Daten vom gesamten Standort (75 Messstellen) und aus den Beurteilungsebenen. Das Modellgebiet umfasst den Bereich der Hauptschadstofffahne, ausgehend vom Quellbereich der Kokerei/Nebengewinnung, für den eine Bewertung der NA-Prozesse durchgeführt wird. Auf dieser Grundlage wurden zur Beurteilung des langfristigen Fahnen-

verhaltens im Einzelnen folgende Fragestellungen mit Hilfe von Szenarienmodellierungen untersucht:

- Adsorption und Desorption der PAK und BTEX im Aquifer einschließlich Kinetik
- Abbauprozesse von PAK und BTEX, soweit nachgewiesen, unter variierenden Randbedingungen
- Einfluss der Sulfatnachlieferung mit verschiedenen Quelltermen und Mischungsszenarien

Zusätzlich wurde das Verhalten der Schadstofffahnen unter folgenden Gesichtspunkten beleuchtet:

- Einfluss von potenziellen Flächenrecyclingmaßnahmen im Bereich der Schadstofffahne auf die Ausbreitung der Kontaminanten
- Auswirkungen verringerter Fließgeschwindigkeiten auf das prognostizierte Fahnenverhalten

Die Bestimmung der Fahnenlängen, die zur Bewertung der einzelnen Szenarien herangezogen wurden, erfolgte in Bezug auf die Isokonzentrationslinien von 0.12 $mg \cdot l^{-1}$ (Benzol) bzw. 0.01 $mg \cdot l^{-1}$ (Naphthalin) in Anlehnung an die Maßnahmenschwellenwerte der BTEX und PAK (LAWA, 1994).

Basierend auf den Ergebnissen der Feld- und Laboruntersuchungen sind die in Abbildung 23 schematisch dargestellten Prozesse Sorption sowie mikrobieller Abbau der Schadstoffe unter sulfatreduzierenden Bedingungen mit der besonderen Randbedingung der Nachlieferung dieses Elektronenakzeptors über die ungesättigte Zone als maßgeblich identifiziert und im numerischen Modell berücksichtigt worden.

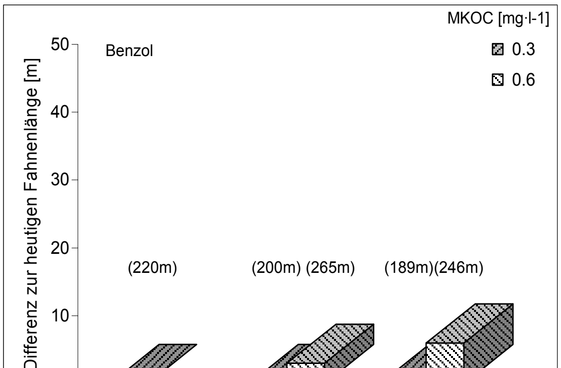
C2.7.1.7 Sorptionsverhalten

Bei den Simulationen zum Sorptionsverhalten der Schadstoffe sind auf Basis der im Testfeld bestimmten TOC-Gehalte best- und worst-case Abschätzungen der Sorptionskapazität und auch der Sorptionskinetik bezüglich Benzol und Naphthalin durchgeführt worden. Zur Berücksichtigung von Konkurrenzreaktionen zwischen den Schadstoffen wurde der mikrobielle Abbau bei diesen Szenarien ebenfalls mit einbezogen. Die zur Beschreibung der Sorption verwendete lineare Isotherme wurde mit einem kinetischen Austauschkoeffizienten erweitert. Die Variation dieses Koeffizienten zwischen 1E-04 und 1 d^{-1} zeigte eine Insensitivität bezüglich der simulierten Konzentrationsverläufe. Hinsichtlich der verwendeten k_d-Werte (s. Kap. C2.7.1.4) zeigte sich erwartungsgemäß eine deutlich stärker ausgeprägte Retardation des Naphthalins gegenüber dem Benzol. Sorption wirkt sich bekanntermaßen lediglich auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schadstoffe aus. Innerhalb eines simulierten Zeitraums von 150 Jahren erreichten die jeweiligen Konzentrationen unabhängig der gewählten k_d-Werte ein ähnliches Niveau in der betrachteten Grundwassermessstelle (ca. 80 m Entfernung von der Schadstoffquelle), was die langfristige Unabhängigkeit der Schadstoffkonzentration an einer bestimmten Stelle widerspiegelt. Die Sorptionskapazität ist für ein prinzipielles Erreichen der Stationarität der Schadstofffahne von untergeordneter Bedeutung. Lediglich die Dauer bis zu einer eventuellen Stationarität wird durch sie beeinflusst. Variationen der Sulfatnachlieferungsfrachten aus der ungesättigten Zone hingegen beeinflussen den Abbau im Modell und überlagern die Auswirkungen unterschiedlicher Sorptionskapazitäten. Der Abbau ist somit langfristig der ausschlaggebende Prozess für die Stationarität und die Länge der Schadstofffahnen.

C2.7.1.8 Abbauprozesse und Sulfatnachlieferung

Der Abbau der Schadstoffe unter sulfatreduzierenden Bedingungen wurde im Modell so berücksichtigt, dass die Schadstoffoxidation ohne Bildung von Metaboliten oder Dead-End-Produkten erfolgt. Es wird also von einer vollständigen Mineralisation der Kontaminanten zu CO_2 ausgegangen (Lovley et al., 1995, Coates et al., 1996). Für die mathematische Formulierung wurde der Ansatz einer doppelten Monod-Kinetik nach Bae und Rittmann, 1996) verwendet. Dabei wird gewährleistet, dass Abbau nur stattfindet, wenn Schadstoff und Elektronenakzeptor gleichzeitig vorhanden sind. Wenig Literaturdaten (Goldsmith und Balderson, 1988, Alshafie und Ghoshal, 2003) erschweren die Parametrisierung dieser Kinetik und Feld- bzw. Labordaten liefern lediglich Hinweise, woraufhin eine Sensitivitäts-analyse durchgeführt wurde. Im Zuge dieser Analyse zeigte sich zumindest bei den simulierten Benzolfahnen eine erhebliche Abhängigkeit der Fahnenlänge von der Wahl der zur Beschreibung der Kinetik erforderlichen Monod-Konzentration (MK_{OC}). Die zur Beschreibung des heutigen Kontaminationszustands am Standort simulierte Fahnenlänge von Benzol lag in Abhängigkeit der gewählten Abbauparameter zwischen ca. 200 und mehr als 600 m. Die Länge der simulierten Naphthalinfahne lag im Bereich von 350 m und war von der Parametervariation unbeeinflusst, was zum einen in der zu Benzol erhöhten Retardation und der damit verbundenen reduzierten Bioverfügbarkeit, zum anderen aber auch in der betrachteten geringen Schwellenkonzentration, die zur Bestimmung der Fahnenlänge herangezogen wurde, begründet ist.

Durch den Vergleich, welche simulierte Schadstoffverteilung die Messungen am Standort wiedergeben kann, ließ sich der Parametersatz auf realistischere Werte einschränken. Somit konnte die Ausbreitung der Schadstoffe von Eintragsbeginn an bis heute mit dem Modell nachvollzogen werden. Die kalibrierten Modellrealisationen wurden dann für Prognosen (Zeitraum von 30 Jahren) hinsichtlich des zukünftigen Fahnenverhaltens verwendet. Bezogen auf die Benzolfahne bleibt demnach eine Unsicherheit in der Bestimmung der aktuellen Länge von 76 m (je nach Parametersatz ist die Benzolfahne zw. 189 und 265 m lang).



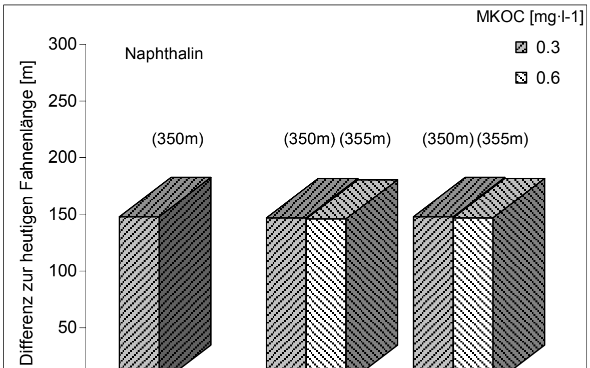


Abbildung 33: Differenz der prognostizierten Fahnenlängen im Vergleich zum simulierten heutigen Zustand (Fahnenlänge in Klammern) bei unterschiedlichen Monod-Konzentrationen und Sulfateinträgen

Betrachtet man die Ergebnisse der Modellprognose (s. Abbildung 33), so zeigt sich, dass die Differenz der prognostizierten Länge der Benzolfahne zu der zum heutigen Zustand in jedem Szenario nur sehr gering ist. Bei einer Fahnenlängenänderung von max. 6 m in 30 Jahren kann daher von einer annähernden Stationarität der Benzolfahne zum heutigen Zeitpunkt gesprochen werden. Bezüglich des Naphthalins zeigt sich während der Prognosezeit ein

Zuwachs der Fahnenlängen in allen Szenarien von ca. 150 m. Erst im Bereich des 5-fachen Maßnahmenschwellenwertes sind die Fahnen auch für Naphthalin als stationär zu bezeichnen.

Über einen Prognosezeitraum von 30 Jahren ist allerdings nicht unbedingt zu erwarten, dass als konstant angenommene Randbedingungen auch tatsächlich konstant bleiben. Darum wurde eine seit Beginn der Sulfatnachlieferung (1975) nach einem Ratengesetz erster Ordnung abnehmende Sulfatkonzentration im Sickerwasser angenommen. Die Ratenkonstante k (0.028 d^{-1}) wurde so gewählt, dass eine mittlere gemessene Sulfatkonzentration im Sickerwasser (ca. 1100 $mg \cdot l^{-1}$) erreicht wird.

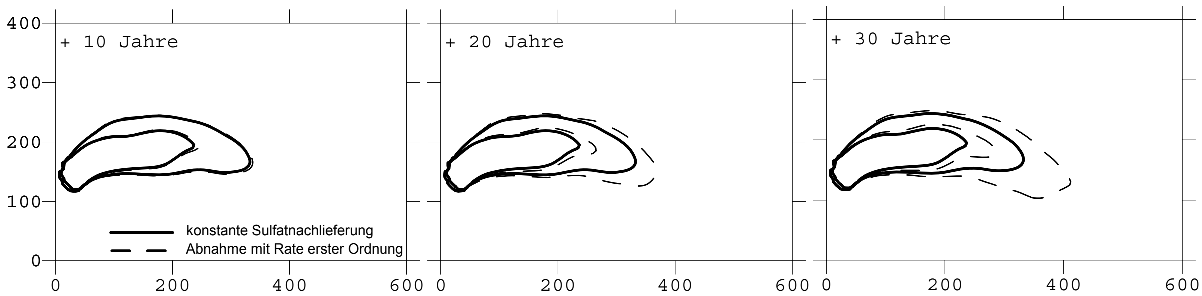


Abbildung 34: Vergleich der BTEX-Verteilung bei abnehmenden Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser (gestrichelte Linie) und konstanter Nachlieferungsfracht (Isokonzentrationslinien von 0.01 bzw. 0.005 mmol $OC \cdot l^{-1}$)

Eine Stationarität der Fahne innerhalb des Prognosezeitraums kann unter diesen Bedingungen nicht mehr festgestellt werden (s. Abbildung 34). Da die Sulfatkonzentration stetig weiter abnimmt und damit verbunden auch die Abbaueffektivität, breiten sich die Schadstoffe bei konstanter Quellstärke immer weiter aus. Dies unterstreicht die Bedeutung eines langfristigen Monitorings hinsichtlich derartiger Elektronenakzeptoren, insbesondere, wenn sie, wie am vorliegenden Standort, aus einer endlichen Quelle stammen.

Zukünftige **Flächennutzungsmaßnahmen** können eine Verringerung der Grundwasserneubildung und damit auch der Nachlieferungen von Elektronenakzeptoren aus der ungesättigten Zone zur Folge haben. Für die Untersuchungen derartiger Einflüsse wurde ein 300x150 m^2 großer Bereich der Fahnen mit für Stadtbereiche typischen Anteilen von 20 (a), 40 (b), 60 (c) und 80% (d) voll versiegelt. Die Ergebnisse zu diesen Simulationen zeigen, dass bereits geringfügige Verringerungen des Eintrags von Sulfat in den Grundwasserleiter Verlängerungen der Schadstofffahne bewirken können (s. Abbildung 35). Erheblich Versiegelungen (80%) führten zu einem Fahnenlängenzuwachs von ca. 50 % im Vergleich zur ursprünglichen Fahnenlänge.

Wird eine Versiegelung im Bereich der Quelle durchgeführt, dann hat dies für den Standort Castrop-Rauxel keine nennenswerten Auswirkungen auf die Länge der prognostizierten Schadstofffahne (Ergebnisse nicht dargestellt). Die Elution der Schadstoffe aus der DNAPL-Phase erfolgt im Wesentlichen durch die advektive Grundwasserströmung. Der durch das Sickerwasser hervorgerufene Schadstoffaustrag ist vernachlässigbar klein.

Veränderte Fließgeschwindigkeiten haben eine verringerte Nachlieferung an Elektronenakzeptoren durch den Anstrom zur Folge. Die Ergebnisse der prognostizierten Schadstofffahnen bei einer auf ca. 17-18 m/a reduzierten Fließgeschwindigkeit (Ergebnisse des Tracerversuches) zeigen deutlich kürzere Fahnen gegenüber den Prognosen mit 30-35 m/a. Die stationäre Benzolfahne hat sich um 75 m auf 145 m verkürzt, während die Naphthalinfahne von ursprünglich 500 m auf 290 m geschrumpft ist. Dies ist zum einen auf einen reduzierten Schadstoffaustrag aus der NAPL-Phase zurückzuführen. Wesentlicher ist jedoch, dass die Nachlieferungsfracht des Sulfats aus der ungesättigten Zone unabhängig von der Grundwasserfließgeschwindigkeit ist und somit unverändert bleibt, sodass auch der mikrobielle

Abbau nicht beeinträchtigt wird. Die Naphthalinfahne ist jedoch auch unter den geänderten Bedingungen für Schadstoffgehalte im Bereich des Maßnahmeschwellenwertes nicht stationär. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit zukünftiger Messungen, um die Stationarität der PAK zu untersuchen und das Modell gegebenenfalls zu rekalibrieren.

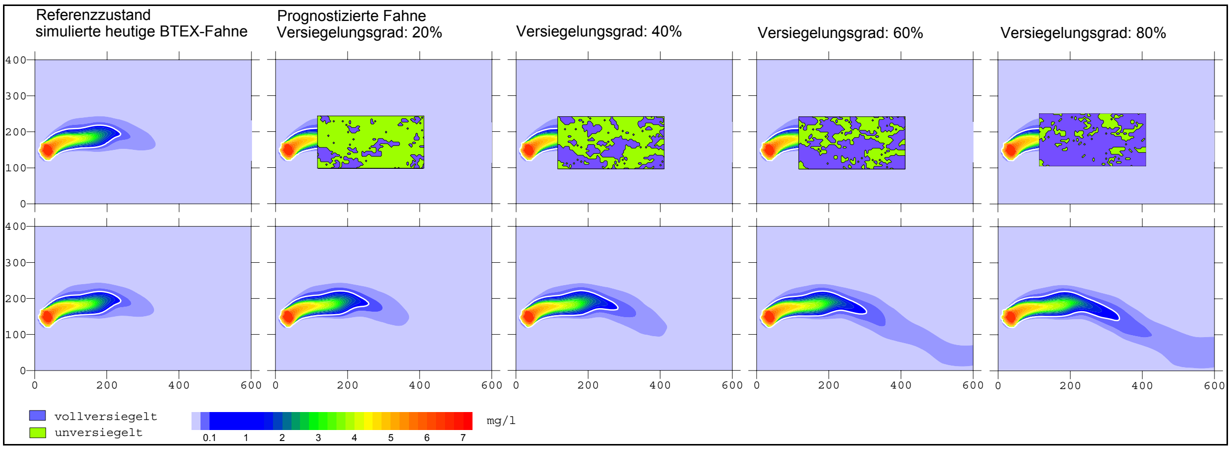


Abbildung 35: Auswirkungen unterschiedlicher Oberflächenversiegelungsanteile auf die Fahnenlänge während des Prognosezeitraumes

C2.7.2 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA am Untersuchungsstandort

Im Rahmen der bisherigen Detail- und Sanierungsuntersuchungen sowie ergänzend durch das Forschungsvorhaben ist nachgewiesen worden, dass auf dem Standort natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse die weitere Ausbreitung der Schadstofffahne verhindern.

In 2006 ist für den Standort Castrop-Rauxel mit den zuständigen Behörden eine konkrete Abstimmung hinsichtlich des weiteren Vorgehens erfolgt. Unter Berücksichtigung des LABO-Positionspapiers (LABO, 2005) wurden die vorliegenden Ergebnisse bewertet und mit den Behörden diskutiert. Auf dieser Grundlage wird ein standortbezogenes MNA-Konzept aufgebaut. Für das hierbei umzusetzende Monitoringprogramm soll das bereits bestehende Messstellennetz weiter genutzt werden, sodass der Standort Castrop-Rauxel weiterhin als Modellstandort dienen kann. Diese Messstellen und ihre weitere Beprobung liefern die Möglichkeit, auch über den Projektzeitraum hinaus, das numerische Modell und die Aussagen zur Prognose zu untermauern und es gegebenenfalls zu optimieren.

C2.8 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Auf dem Modellstandort Victor 3/4 in Castrop-Rauxel liegen sowohl im Quartär als auch in der Kreide Kontaminationen des Grundwassers mit PAK und BTEX vor. Da eine Sanierung mit herkömmlichen Sanierungs- und Sicherungstechniken finanziell und technisch sehr aufwändig ist, wird seit einiger Zeit mit den zuständigen Behörden die Diskussion geführt, inwieweit alternative Handlungsoptionen möglich sind.

Im Rahmen der bisherigen Detail- und Sanierungsuntersuchungen sowie ergänzend durch das Forschungsprojekt erfolgt die Grundlagenermittlung für die Aufstellung eines MNA-Konzeptes. Dabei sind die Schadstoffminderungsprozesse identifiziert und zum Teil quantifiziert sowie eine Prognose zum Fahnenverhalten aufgestellt worden.

Die Ausbreitung der **Schadstoffquelle** ist mit 250x150 m^2 bei einer Schadstoffmasse von insgesamt 734 t BTEX und PAK in der ungesättigten und gesättigten Zone (Quartär) abgeschätzt worden. Eine Quellensanierung ist in Abstimmung mit der Behörde nicht vorgesehen, sodass aus der Quelle weiterhin Schadstoffe ausgetragen werden.

Neben der Charakterisierung der Schadstoffquelle ist für die Umsetzung eines MNA-Konzeptes die Charakterisierung der **Schadstofffahne** notwendig. Die hydrogeologischen Gegebenheiten sind durch die genannten Untersuchungen bekannt. Insbesondere durch den Tracerversuch konnte die Grundwasserfließgeschwindigkeit, die bisher nur aus den Standortdaten abgeschätzt wurde, genauer ermittelt werden. Die Grundwasserfließgeschwindigkeit stellt eine wichtige Größe zur Ermittlung von Frachten, Abbauraten und zur Prognose des Fahnenverhaltens dar. Der personelle Aufwand für die Durchführung des Tracerversuches ist sehr hoch, da in kurzen Abständen Proben entnommen und untersucht werden müssen. Alternativ dazu können bei Eingabe eines Salztracers auch ionenselektive in-situ-Sonden eingesetzt werden, die den Konzentrationsverlauf kontinuierlich aufzeichnen. Für eine erste Abschätzung sind die durchgeführten Slug & Bail-Tests, Korngrößenbestimmungen und die hydraulische Überwachung ausreichend.

Mit dem in mehreren Schritten erstellten Messstellennetz (sechs Beurteilungsebenen) konnte der von der ehem. Kokerei/Nebengewinnung ausgehende Teilabschnitt der Schadstofffahne sowohl horizontal als auch vertikal abgegrenzt werden. In den ersten drei Bilanzebenen wurden dreifach-horizontiert ausgebaute Messstellen errichtet. Es hat sich jedoch gezeigt, dass in dem bis zu 5 m mächtigen Aquifer zweifach-horizontiert ausgebaute Messstellen ausreichend sind. Die Ausbreitung der Schadstofffahne in der Kreide wird außerhalb des Forschungsvorhabens über geophysikalische Untersuchungen erkundet.

Die Ermittlung der Eisen(II)- und Eisen(III)-Gehalte über einen nasschemischen Aufschluss von Sedimenten unter anaeroben Bedingungen war mit einem großen Aufwand verbunden. Aufgrund der inhomogenen Verteilung der Gehalte am Standort konnten hieraus keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden. Die Ermittlung von untergeordneten eisenreduzierenden Verhältnissen ist jedoch über die herkömmliche Probenahme und Analyse auf Eisen(II) und Eisen(III) im Grundwasser identifiziert worden. Eine Quantifizierung war jedoch auch hier nicht möglich, da auch im Grundwasser die Gehalte sehr inhomogen verteilt vorlagen.

Um die unterschiedlichen Redoxzonierungen dreidimensional aufnehmen zu können, wurden Detektoren der Fa. GAIASAFE eingesetzt. Mit einem geringen Aufwand können die Redoxzonen so zentimetergenau bestimmt werden. Neben der Lage der farblichen Veränderung wird auch die relative Umsatzzeit aufgenommen. Die eingesetzten Detektoren können gut als Screeninginstrument zur Ermittlung der wesentlichen Redoxprozesse eingesetzt werden.

Ebenfalls werden die Redoxbedingungen über die Bestimmung des Redoxpotenzials wiedergegeben. Das Redoxpotenzial wird in der Regel während der Probenahme nach der Förderung des Grundwassers in einer Durchflusszelle gemessen. Durch die gegenüber dem Aquifer in der Durchflusszelle unterschiedlichen Druckverhältnisse kann sich das Redoxpotenzial verändern, sodass nicht das Bild im Grundwasserleiter selbst wiedergegeben wird. Das Redoxpotenzial kann jedoch mittels in-situ-Messgerät direkt in der Grundwassermessstelle aufgenommen werden.

Die Gewinnung von porengebundenem Bodenwasser aus dem Berge- und Bauschuttmaterial mittels Saugkerzen sowie die zusätzliche Bestimmung von elementarem Schwefel und Sulfatschwefel in der Auffüllung ist eine Methode, die für die Bestimmung der Sulfatnachlieferung aus der ungesättigten Zone geeignet ist.

Die Ermittlung der Sorption kann mit einem geringen Aufwand über den organischen Kohlenstoffgehalt und den K_{OC}-Werten aus der Literatur abgeschätzt werden. Für Aussagen zum zeitlichen Verlauf ist der Einsatz von Batch- oder Säulenversuchen notwendig.

Mikrobiologische Schadstoffabbauprozesse konnten bisher über die ermittelten Metaboliten und in Mikrokosmenuntersuchungen im Labor nachgewiesen werden. Eine Quantifizierung ist jedoch nicht möglich, da die im Labor ermittelten Abbauraten kaum auf die Bedingungen im Grundwasserleiter übertragbar sind.

Über die durchgeführten Isotopenfraktionierungsuntersuchungen konnte der Abbau der Hauptschadstoffe Naphthalin und Benzol im Feld nicht nachgewiesen werden. Das Naphthalin-Molekül ist vermutlich bereits zu groß, sodass die „sensible“ Stelle mit dem schweren Isotop weniger wirksam ist. So beschreiben Meckenstock et al., 2004), dass eine $^{13}C/^{12}C$-Fraktionierung bei einem Molekül >10 Atome in der Regel nicht mehr messbar ist.

Die Isotopenuntersuchungen am Sulfat zeigen, dass mikrobiologische Prozesse unter der Reduktion von Sulfat am Standort stattfinden.

Auf Grundlage der im Feld aufgenommenen Untersuchungsergebnisse konnte mit den Szenarienmodellierungen die Prognose aufgestellt werden, dass bei unveränderten Randbedingungen die Schadstofffahnen zumindest für die BTEX für die nächsten 30 Jahre stabil sind. Für die PAK ist gemäß der Ergebnisse der Modellierung die Schadstofffahne für Konzentrationen im Bereich des 5-fachen Maßnahmeschwellenwertes (LAWA, 1994) stationär.

Die Situation am Standort bezüglich des vorhandenen Nachlieferungspotenzials an Sulfat als Hauptelektronenakzeptor zeigte eine besondere Relevanz im Hinblick auf die Prognose der Fahnenentwicklung. Etwaige Oberflächenversiegelungen und auch Überschätzungen des Nachlieferungspotenzials können wesentliche Änderungen in den Standortbedingungen hervorrufen, was in der MNA-Konzeption berücksichtigt werden muss.

Auf Grundlage der vorliegenden Untersuchungsergebnisse mit dem oben beschriebenen Untersuchungsansatz kann ein MNA-Konzept grundsätzlich angewendet werden, sodass eine kostenintensive Sanierung der Kontaminationsquelle und -fahne derzeit nicht notwendig ist.

C3 "Testfeld Süd" (KORA-Projekt 2.4)

C3.1 Ziele des Projektes

Ziel des Projektverbunds war neben der Ermittlung des Selbstreinigungspotenzials für Heterozyklische Kohlenwasserstoffe (NSO-HET) im Grundwasserabstrom eines ehemaligen Gaswerks (Testfeld Süd) die gezielte Stimulation des Heterozyklen-Abbaus durch geeignete Elektronenakzeptoren und Co-Substrate. Hierzu war die Entwicklung eines Injektionsverfahrens zur optimalen Einmischung von Lösungen ins Grundwasser erforderlich. Das entwickelte Verfahren (Injektionstechnik und Elektronenakzeptoren) sollte im Technikum untersucht und optimiert werden, um es dann im Rahmen einer Pilotanwendung auf dem Standort einzusetzen. Die Pilotanwendung sollte neben dem Nachweis der Wirksamkeit des Verfahrens der Prüfung der technischen und hydraulischen Machbarkeit und der Kostenermittlung dienen.

Die Quantifizierung des natürlichen biologischen Abbaus von Heterozyklen sollte unter Einsatz integraler Erkundungsverfahren (Immissionspumpversuche) erfolgen. Zur Verifizierung der neuen Verfahren im Feld sollte neben den integralen Messungen eine reaktive Transportmodellierung eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang sollten numerische Modellwerkzeuge getestet und ggf. angepasst bzw. weiterentwickelt werden. Zur Beurteilung der Wirksamkeit des Verfahrens auf die Entwicklung der Biozönose sollten mikrobiologische Analysemethoden zur Keimzahlbestimmung von Heterozyklen-Abbauern angepasst werden.

Aufschluss über die Relevanz der NSO-HET hinsichtlich der Gefährdung des Grundwassers sollten Laboruntersuchungen mit verschiedenen Toxikologie-Tests geben. Die Entwicklung einer einfachen und schnellen Analysenmethode für NSO-HET in Wasserproben war Grundlage der Untersuchungen.

C3.2 Standortbeschreibung

Das Testfeld Süd (Herfort et al., 1998) befindet sich auf dem Gelände eines ehemaligen Gaswerksstandortes im Neckartal in Süddeutschland und hat eine Nord-Süd-Ausdehnung von ungefähr 1000 m und eine Breite zwischen 160 und 400 m. Es wird im Osten durch den Neckar und im Westen durch den Talrand begrenzt.

Im „Testfeld Süd" steht ein dichtes Messstellennetz mit 80 Grundwassermessstellen für Grundwasserstandsmessungen, 28 GWM für Grundwasserprobenahme (im betrachteten Bereich, davon 10 Multilevel-Messstellen) sowie 30 Direct-Push-Messstellen zur Verfügung. Es liegt umfangreiches Datenmaterial zur Hydrogeologie, Hydraulik, Hydrogeochemie sowie zum Transportverhalten vor. Ein Teil der Messstellen (insbesondere die Direct-Push-Messstellen) wurde im Rahmen des KORA-Projektes gebaut und sind entlang von vier Kontrollebenen angeordnet, um integral über Immissionspumpversuche (IPV) die Verteilung von Konzentrationen und Frachten für ausgesuchte Wasserinhaltstoffe bestimmen zu können.

Die vier IPV-Kontrollebenen (s. Abbildung 36) sind etwa im rechten Winkel zur vorherrschenden Grundwasserfließrichtung positioniert und haben einen Abstand von 140 m (CP1), 240 m (CP2-Ersatz), 330 m (CP2-3) und 450 m (CP3 neu) zur vermuteten Schadstoffquelle.

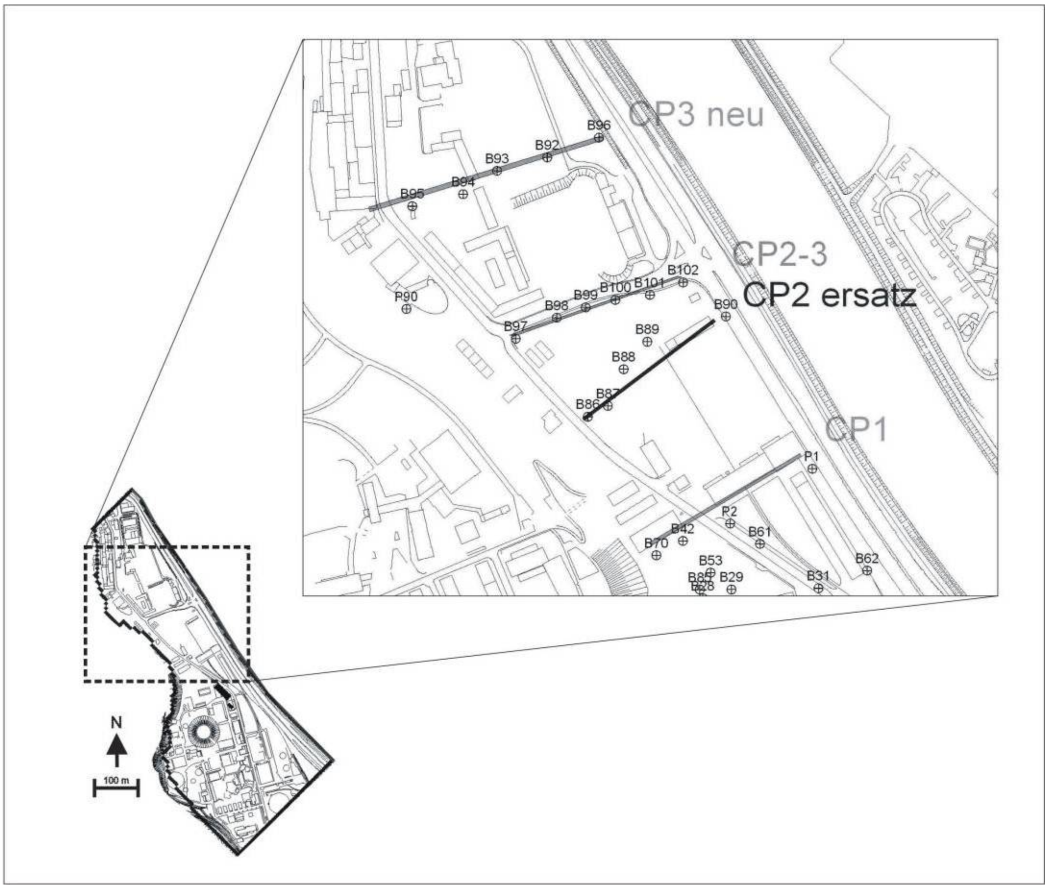


Abbildung 36: Position der Kontrollebenen und Brunnen im Testfeld Süd

C3.3 Historie - Nutzungsphase und Nachsorge

Die Historie des Standorts lässt sich wie folgt kurz zusammenfassen: Betrieb des Gaswerks von 1875 –1969. Primär erfolgte die Stadtgasgewinnung durch Steinkohleentgasung, später dann auch durch Gasgewinnung aus Schweröl und leichtem Mineralöl. Ab 1969 Umstellung auf Erdgas. Die massive Teeröl-Kontamination des ca. 3 m mächtigen, heterogenen quartären Grundwasserleiters stammt aus Rohteergruben sowie aus zahlreichen Leckagen der ehemaligen Produktionsanlagen (Teerdestillation, Benzoldestillation, Gaswäsche etc.).

Im Schadensherd enthält das festgestellte Schadstoffspektrum alle gaswerkstypischen Verunreinigungen. Die detailliert auf die Schadstoffgruppen BTEX, PAK und NSO-HET untersuchte Schadstofffahne wird distal durch Acenaphthen, Methylbenzofurane und Dimethylbenzofurane dominiert. Die bisher bekannte Länge der sich im Abstrom erstreckenden Schadstofffahne beträgt mehr als 450 m.

Zur Zeit der Erstellung des Leitfadens wurde eine Sanierungsuntersuchung durchgeführt. Eine abschließende Sanierungsentscheidung lag noch nicht vor.

NA wird durch Frachtreduktion an Kontrollebenen (Immissionspumpversuche), reaktive Schadstofftransportmodellierung und mikrobiologische Untersuchungen indiziert. Das NA-Potenzial reicht für eine ausreichende Frachtreduktion alleine nicht aus, sodass ENA-Maßnahmen erforderlich sein werden.

C3.4 Geologie und Hydrogeologie

Der Untergrund besteht aus bis zu vier Meter mächtiger, heterogener, anthropogener Auffüllung, die von schluffigem, schwach sandigem Auelehm mit einer durchschnittlichen Mächtigkeit von 1,5 m bis 2,0 m unterlagert wird. In einer Tiefe von 4,5 m bis 6,5 m folgt Kies, der im Untersuchungsgelände den Schichten des Gipskeupers aufliegt.

Aus Abbildung 37 ist die Schichtlagerung in einem flussparallelen Schnitt im zentralen Teil des Geländes ersichtlich.

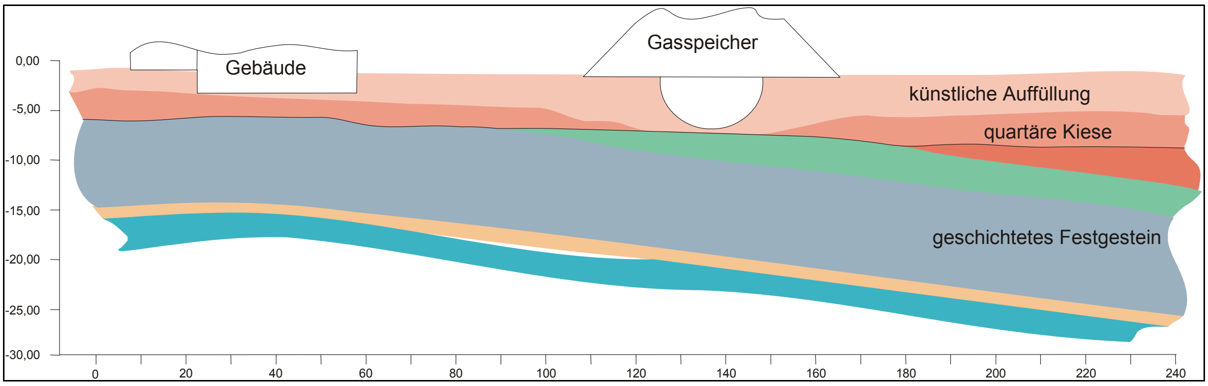


Abbildung 37: Schnitt durch den zentralen Teil des Untersuchungsgeländes (nach CDM Jungbauer GmbH)

Das Gelände liegt im Bereich einer Mineralwasseraufstiegszone innerhalb der Kernzone des Schutzgebietes der Heilquellen.

Die ausgeprägte Heterogenität des Grundwasserleiters ist durch die Sedimentationsbedingungen vor Ort, die Lage am Talrand (Ausstreichen und Auskeilen der Schichten), lokale Einsenkungen im Festgesteinsuntergrund (Störungen und Auslaugung) sowie anthropogene Einflüsse wie Baumaßnahmen (Aushub, Fundamente) bedingt.

Der gemessene Abstand zwischen Geländeoberkante und Grundwasser beträgt im Mittel 4,1 m, wobei der Grundwasserleiter, abhängig von der Art der Überdeckung (Auesediment oder anthropogene Auffüllung), gespannt bzw. ungespannt ist.

Die gemessenen Grundwasserpotenziale der letzten 10 Jahre schwanken nur geringfügig und ein saisonaler Trend ist nicht erkennbar. Beides ist auf die regulierende Funktion des künstlich aufgestauten Vorfluters zurückzuführen. Tracerversuche ergaben einen Gradienten von 0,002, wobei die Hauptfließrichtung als N-NW bestimmt wurde (Herfort, 2000), und eine Abstandsgeschwindigkeit von 2 md^{-1} (Bösel et al., 2000). Die speichernutzbare Porosität beträgt im Mittel 10%. Eine große Anzahl von Pumpversuchen im zentralen und südlichen Teil des Geländes ergab einen mittleren k_f-Wert von $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ ms^{-1} (Herfort, 2000), und aus der hydraulischen Auswertung der Immissionspumpversuche 2004 und 2006 resultierte ein mittlerer k_f-Wert von 3,7·10-3 ms^{-1} für den nördlichen Teil. Im Rahmen der in 2006 durchgeführten Tracerversuche im Bereich zwischen CP2-Ersatz und CP3 konnten ein hydraulischer Gradient von 0,0016 sowie eine mittlere Abstandsgeschwindigkeit von 1,6 m/d und eine effektive Porosität von 0,16 bestimmt werden.

C3.5 Kontamination

In der ungesättigten Bodenzone wurden in allen Verdachtsflächen teilweise erhebliche Bodenverunreinigungen, insbesondere durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

(PAK) bis max. 20.790 mg/kg und durch aromatische Kohlenwasserstoffe (AKW) bis max. 869 mg/kg festgestellt. Weiterhin liegen untergeordnet noch Verunreinigungen durch MKW (KW-IR) vor.

Die Bodenkontaminationen können sowohl auf einen direkten Schadstoffeintrag als auch auf die Umlagerung von verunreinigten Baurestmassen im Zuge früherer Baumaßnahmen zurückgeführt werden. Dadurch liegt eine flächenhafte Verteilung von belastetem Auffüll- und Bodenmaterial auf dem Gelände vor. Es bestehen zudem noch mehrere nicht entleerte Teerölgruben, die zum Teil mit Bauschutt verfüllt sind.

Neben dem unbedeutenden Anteil der Auswaschung von Schadstoffen aus der ungesättigten Bodenzone durch Niederschlagswasser findet ein direkter Schadstoffeintrag von der ungesättigten in die wassergesättigte Bodenzone in Teilen der gaswerkstypischen Verdachtsbereiche Kondensation, Gaswäsche, Benzoldestillation, Teerdestillation und an ehemaligen Tankanlagen statt.

Die Grundwasseranalysen im Bereich der Schadensherde zeigen massive Belastungen für PAK (o. Naphthalin) bis max. 10.430 µg/l. Naphthalin wurde mit max. 5.377 µg/l analysiert. Die AKW-Gehalte erreichen maximal 11.516 µg/l. Als weitere gaswerkstypische Verunreinigungen wurden Cyanide mit maximal 770 µg/l, Phenole mit maximal 19.700 µg/l sowie Ammoniumgehalte von bis zu 163.000 µg/l festgestellt.

In den Schadenszentren wurde über eine größere Fläche Mineral- und Teeröl in Phase angetroffen. Dabei wurde eine Aufteilung des Phasenpools entsprechend dem Spezifischen Gewicht der Schadstoffe festgestellt. An der Oberfläche sammeln sich die leichteren AKW mit gelösten Teerölen und bilden einen annähernd durchgängigen Phasenpool. Die schweren Teeröle sinken an die Basis der Kiese und sammeln sich dort in lokal vorhandenen Vertiefungen. Die Verteilung der Phase hängt deshalb vor allem vom Paläorelief des ehemaligen Flussverlaufs und von der Verteilung der Kiese ab und bildet mehrere nicht zusammenhängende Phasenpools.

Die mittels Immissionspumpversuchen und im Rahmen von Stichtagsmessungen detailliert auf die Schadstoffgruppen BTEX, PAK und NSO-HET untersuchte Schadstofffahne wird distal durch Acenaphthen, Methylbenzofurane und Dimethylbenzofurane dominiert. Die bisher bekannte Länge der sich im Abstrom erstreckenden Schadstofffahne beträgt mehr als 450 m. An der am weitesten unterstromig positionierten Kontrollebene (CP3 neu) wurde noch eine Methylbenzofuran- und Dimethylbenzofuran-Fracht von 1,28 gd^{-1} gemessen.

C3.6 Fragestellung und Vorgehensweise

Am Standort erfolgt ein deutlicher Rückhalt und Abbau der BTEX und PAK. Lediglich das anaerob schlecht abbaubare Acenaphthen und die Stoffgruppe der NSO-HET bilden eine persistente, lange Schadstofffahne, deren aerober biologischer Abbau über Einmischung von Sauerstoff deutlich gefördert werden soll. Nach Auswahl des geeigneten Sauerstoffträgers und eines hydraulisch effektiven Zugabesystems sollte unter realen Feldbedingungen die Wirksamkeit verifiziert und die Kosten und Langzeitstabilität des Verfahrens geklärt werden.

C3.6.1 Methodische Ansätze und Kombinationen

Zur Klärung der natürlichen biologischen Abbauprozesse auf dem Testfeld Süd sowie der Auswahl und der Auswirkung eines geeigneten Elektronenakzeptors zur Unterstützung des mikrobiellen Abbaus (Enhanced Natural Attenuation, ENA) der NSO-HET wurden umfangreiche Labor-, Technikums- und Felduntersuchungen durchgeführt. Die methodische Vorgehensweise umfasste die Analyse des Abbaus in anaeroben Mikrokosmen, aerobe Abbauversuche und die Bestimmung des Populationswachstums der Mikroorganismen, die Kultivierung der Organismen und die Auswertung über ein statistisches Verfahren (most

probable number, MPN). Die Batch-Versuche zum natürlichen und geförderten Abbau wurden unter unterschiedlichen Redoxbedingungen durchgeführt. In Batch- und Säulenversuchen wurde die mikrobiologisch sinnvolle Einsatzkonzentration von H_2O_2 bestimmt. Verschiedene ökotoxikologische Testverfahren wurden zur Bewertung der Relevanz von NSO-HET und des Abbaus herangezogen.

Zur Analyse der NSO-Heterozyklen in Grundwasserproben wurde ein optimiertes Analyseverfahren (Extraktion der Wasserprobe per SPE und anschließende Messung per GC-MS) entwickelt. Die Quantifizierung der Heterozyklen wurde durch den Einsatz deuterierter Heterozyklen als interner Standard weiter optimiert. Zur quantitativen Erfassung des Natural-Attenuation-Potenzials für die NSO-HET im Feldmaßstab wurden integrale Erkundungsverfahren (Immissionspumpversuche (IPVs) im Abstrom der Schadensherde) weiterentwickelt (Konditionierung mittels Punkkonzentrationswerten) und an definierten Kontrollebenen eingesetzt. Die relevanten Transporteigenschaften ausgewählter NSO-HET wurden in Laborversuchen untersucht. Die Ergebnisse dieser Laborversuche (NSO-HET-Sorptionsisothermen aus Batch-Versuchen und Durchbruchskurven aus Säulenversuchen unter Verwendung von NSO-HET und konservativen Tracern, jeweils mit verschiedenen Aquifermaterialien) dienten als Eingangs- bzw. Kontrollparameter für das numerische Stofftransportmodell SMART (Finkel, 1999, Finkel et al., 1999), um (a) durch eine Modellierung der durchgeführten Säulenversuche dessen Anwendung auf den Stofftransport von Heteroaromaten im Grundwasser zu validieren sowie (b) die dafür notwendige aquifermaterialspezifische Tortuosität zu bestimmen. Die Kenntnis dieser Größe ist für die anschließende Vorwärts-Modellierung der reaktiven Transportprozesse im Feldmaßstab unerlässlich. Auch konnten Retardationsfaktoren für unterschiedliche NSO-HET und unterschiedliche Aquifermaterialien ermittelt werden. Zur Auswertung der Immissionspumpversuche, zur Optimierung der ENA-Maßnahmen, zur Szenario-Modellierung und für Transportprognosen wird ein feldmaßstäbliches numerisches prozessorientiertes reaktives Strömungs- und Transportmodell für die hydrogeochemischen Standortverhältnisse im Testfeld Süd, basierend auf dem Programm PHT3D (Prommer et al., 2003), entwickelt und eingesetzt (Anmerkung: die Arbeiten waren bei Redaktionsschluss noch nicht abgeschlossen).

Die Wirksamkeit von ENA hängt entscheidend von der homogenen und weitreichenden Einmischung der Elektronenakzeptoren (Sauerstoff, H_2O_2) in das Grundwasser ab. Nach einer Vorauswahl über eine Literaturstudie und basierend auf dem Einsatz numerischer Strömungsmodelle konnte die Effektivität des Grundwasserzirkulationsbrunnens (GZB) in kleinskaligen Modellen nachgewiesen werden. Zur Klärung der Betriebsstabilität und hydraulischen Wirksamkeit des GZB sowie dem Nachweis der Wirksamkeit der Zugabe von Wasserstoffperoxid als Sauerstoffträger auf den biologischen Abbau wurde die Methode auf einer technischen Skala (Große Rinne) mehrjährig getestet. Gleichzeitig erfolgte der Aufbau eines numerischen Modells zur Berechnung des Erfassungsbereichs des GZB zur standortbezogenen Dimensionierung (Durchfluss, Abstand Förderbereiche, Dimension Strömungswalze). Im letzten Schritt erfolgte die Anwendung des Verfahrens auf der Feldskala zum Nachweis der Wirksamkeit des Verfahrens, der Kostenermittlung und der Beurteilung der Stabilität des hydraulischen Prozesses.

C3.7 Ergebnisse

C3.7.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

C3.7.1.1 Analytik von NSO-Heterozyklen

Die Anreicherung von NSO-Heterozyklen aus Wasser erfolgt durch Festphasen-Extraktion (SPE). Die auf einer Festphasenkartusche angereicherten Stoffe werden mit Lösungsmittel eluiert, aufkonzentriert und mit einem GC/MS-System analysiert (s. Abbildung 38). Die Methode wird im E6.4 als Standardarbeitsanweisung (SOP) beschrieben.

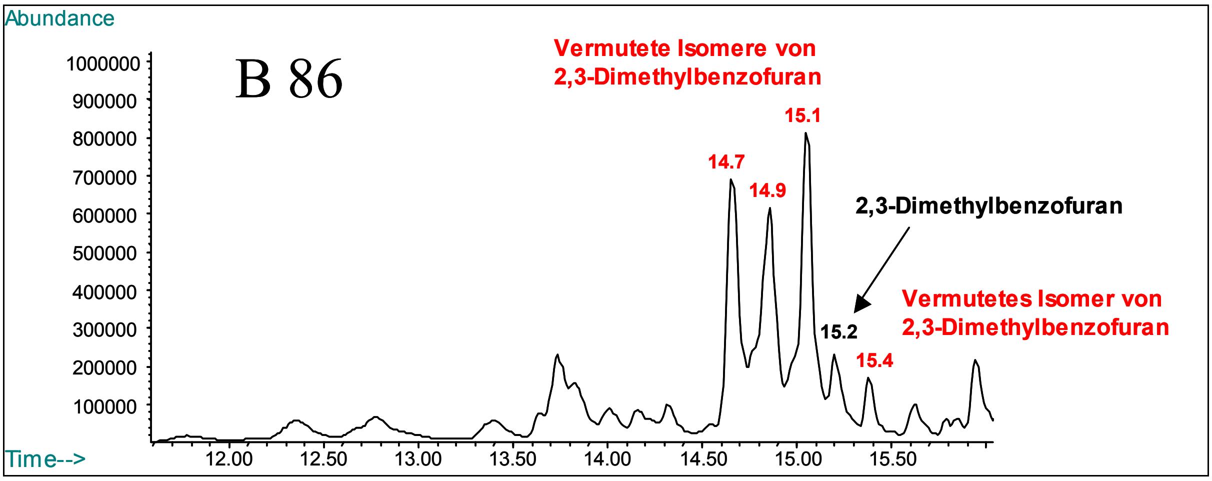


Abbildung 38: Das eindeutig identifizierte 2,3-Dimethylbenzofuran und seine vermuteten Isomere im Chromatogramm (SCAN Mode) einer Feldprobe (B86)

Die Quantifizierung der Heterozyklen wird noch durch den Einsatz deuterierter Heterozyklen weiter optimiert.

C3.7.1.2 Integrale Quantifizierung von Schadstoffmassenflüssen – Konditionierung der numerischen Inversion von Konzentrationsganglinien

Zur Quantifizierung der Fracht und der mittleren Konzentration gaswerkstypischer Schadstoffe wurden Immissionspumpversuche (IPVs) entlang von drei Kontrollquerschnitten durchgeführt. Immissionspumpversuche leisten, wie schon in vorangegangenen Studien deutlich gemacht wurde (Bockelmann et al., 2001, Jarsjö et al., 2005, Ptak et al., 2004), einen wertvollen Beitrag zur sicheren Berechnung von Schadstofffrachten und Konzentrationsverteilungen an Kontrollebenen. Angewendet an mehreren, in Abstromrichtung aufeinander folgend angeordneten Kontrollebenen, erlaubt die integrale Natur der Methode eine deutlich genauere und eindeutigere Bestimmung von Natural-Attenuation-Raten im Vergleich zu Ansätzen, die auf Interpolation von Punktkonzentrationsmessungen basieren. Die integrale Methode leistet damit einen wichtigen Beitrag zum Nachweis und der Implementierung von Natural Attenuation an einem Standort.

Die aus den IPVs resultierenden Konzentrationsganglinien wurden mit Hilfe des Inversionsprogramms CSTREAM (Bayer-Raich et al., 2003, Bayer-Raich, 2004) und eines Strömungs- und reaktiven Transportmodells des hydraulisch extrem heterogenen Grundwasserleiters numerisch ausgewertet. Die den gesamten Abstrombereich der Verdachtsfläche erfassenden Kontrollquerschnitte ermöglichen Aussagen über die Position und Ausbreitung der Schadstofffahne. Bisherige Auswertungen von IPVs konnten die Verteilung der Schadstofffahne um den IPV-Brunnen für genau drei Fälle berechnen: entweder befindet sich die Fahne links vom Brunnen, rechts davon oder ist symmetrisch um ihn verteilt. Um

eine realistischere Vorstellung von der Fahnenposition zu ermöglichen, wurden zusätzlich Direct-Push-Messstellen entlang einer Kontrollebene installiert. Die in diesen Messstellen gemessenen Konzentrationen wurden zur Konditionierung der numerischen Inversionslösung herangezogen, um die Nichteindeutigkeit bzw. Unsicherheit bei der inversen Bestimmung von Schadstofffrachten und der räumlichen Konzentrationsverteilung entlang von Kontrollebenen signifikant zu reduzieren. Hierzu wurde CSTREAM weiterentwickelt. Die Ergebnisse der konditionierten Inversion ermöglichen eine genauere Eingrenzung des Fahnenzentrums sowie des Fahnenrandes, was insbesondere die Erarbeitung angepasster und optimierter Sanierungsstrategien unterstützt. Ebenso wird die Aussagesicherheit von Backtracking-Verfahren zur Eingrenzung von Schadensherden (Jarsjö et al., 2005) signifikant verbessert.

Die Konditionierung macht für das Testfeld Süd deutlich, dass mehr Informationen aus den Randbereichen des Untersuchungsgebiets nötig sind, um insbesondere westlich der Messstelle B97 genauere Aussagen treffen zu können.

Die Ergebnisse der durchgeführten Immissionspumpversuche (IPVs) bestätigen die dominierende Rolle der NSO-HET als signifikante Kontaminanten im distalen Abstrom des untersuchten Gaswerkstandorts sowie deren vorausgesagten weiträumigen Transport. Jedoch lassen sich aus den im Labor durchgeführten Abbauversuchen unter aeroben Bedingungen und der sich im Feld andeutenden Frachtabnahme an der abstromigen Kontrollebene (CP3 neu) gute Chancen für eine Enhanced-Natural-Attenuation (ENA)-Maßnahme (in Form der Einmischung von H_2O_2 zur gezielten Stimulation des mikrobiellen Abbaus per Grundwasserzirkulationsbrunnen) als Sanierungsalternative ableiten.

Die Grundwasseranalysen aus Stichtagsbeprobungen in den Direct-Push-basierten Messstellenreihen mit einer hohen räumlichen Auflösung bestätigen grundsätzlich die Konzentrationswerte aus den IPVs. Es zeigte sich jedoch deutlich die durch die Heterogenität des Aquifers bedingte Problematik bei einer, in der Praxis häufig üblichen, Zugrundelegung idealisierter 'plume-centerlines' für die Standortbearbeitung und Entscheidungsfindung. Die Messergebnisse verdeutlichen hier die Notwendigkeit integraler, kontrollebenenbasierter Erkundungsansätze, wie sie beispielsweise die IPVs darstellen.

Die Ergebnisse der IPV-Auswertung werden des Weiteren bei der reaktiven Transportmodellierung im Testfeld Süd eingesetzt, um die Schadstoffverteilung zur Dimensionierung der innovativen Sanierungsmaßnahme (Enhanced Natural Attenuation unter H_2O_2-Einsatz) als Randbedingung zu nutzen. Zusätzlich leisten die Ergebnisse der konditionierten IPV-Auswertung einen Beitrag zum Eingrenzen der Position des Schadensherdes mittels Backtracking.

C3.7.1.3 Untersuchung des Sorptionsverhaltens ausgewählter HET und PAK in Aquifermaterialien im Labormaßstab

In Batch- und Säulenversuchen wurde das Sorptionsverhalten von 4 ausgewählten heterozyklischen Kohlenwasserstoffen und einem PAK untersucht. Um einen generellen Überblick über das Verhalten der verschiedenen Gruppen der Heteroaromaten zu bekommen, wurden je ein Vertreter der Stickstoff-Heterozyklen, der Schwefel-Heterozyklen sowie zwei methylierte Benzofurane aus der Gruppe der Sauerstoff-Heterozyklen ausgewählt (2-Methyl-Benzofuran, 2,3-Dimethyl-Benzofuran, Benzothiophen und Chinolin).

Entscheidend bei der Auswahl war die Relevanz in realen Schadensfällen, welche basierend auf Daten aus dem Testfeld Süd ermittelt wurde. Insbesondere die methylierten Benzofurane (Methylbenzofuran, Dimethylbenzofuran) sind im TFS auch noch im distalen Abstrom anzutreffen.

Zur Ergänzung wurden vergleichende Versuche mit Acenaphthen durchgeführt, welches zu den 16 EPA-PAKs zählt und im Gegensatz zu den Heteroaromaten in Routineuntersuchungen bestimmt wird. Innerhalb der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) ist Acenaphthen ein gut löslicher und relativ persistenter Stoff, was zur Ausbildung von langen Fahnen im Abstrom von Teeröl-Schadensherden führt.

Zur Charakterisierung des advektiv-dispersiven Transports in den Säulenversuchen wurden (Natrium-)bromid, Aceton und Eosin als konservative Tracer verwendet, wobei letzteres in kalkhaltigem Material retardieren kann und dort somit als reaktiver Tracer angesehen werden muss.

Der Problemstellung zum reaktiven Transport dem Testfeld Süd entsprechend wurde Neckartal-Aquifermaterial aus Horkheim bei Heilbronn verwendet, das aus den gleichen Liefergebieten stammt wie das Aquifermaterial des Testfeldes Süd, jedoch noch keine adaptierte Biologie enthält, welche die Versuche verfälschen könnte. Um den generellen Einfluss der Aquifermaterialeigenschaften einschätzen zu können, wurden zwei zusätzliche Sande aus anderen Aquiferen (Rheinsand und Borden Sand) benutzt.

Die Batch-Versuche dienten zur Bestimmung der Sorptionsisothermen (Freundlich-Isothermen). Diese wurden für alle drei pulverisierten Aquifermaterialien Rheinsand (RS), Borden Sand (BS) und Horkheimer Sand (HS) und für zwei bzw. drei der untersuchten Heteroaromaten aufgenommen. Im Falle des Horkheimer Sands konnten sogar getrennte Isothermen für die sorptionsdominierenden Lithokomponenten Muschelkalk (MuK) und Jurakalk (JuK) anstelle des daraus zusammengesetzten Mischmaterials Horkheimer Sand (HS) gemessen werden.

In den Säulenversuchen mit den drei verschiedenen Aquifermaterialien Rheinsand, Borden Sand und dem Testfeld-Süd-Äquivalent Horkheimer Sand mit den untersuchten Heteroaromaten Chinolin, Methylbenzofuran, Benzothiophen und Dimethylbenzofuran sowie Acenaphthen konnte ein breites Spektrum an Retardationsfaktoren gemessen werden. Die Retardationsfaktoren wurden mittels der Momentenmethode bestimmt. Als Bezugssubstanz für die Berechnung der Retardationsfaktoren wurde Aceton aufgrund der niedrigeren Nachweisgrenze im Vergleich zu Bromid eingesetzt.

Von besonderem Interesse waren die Säulenversuche mit dem Horkheimer Sand (HS, als Äquivalent zum Aquifermaterial des Testfeldes Süd). Für das untersuchte Material ist bereits die Retardation des Chinolins ($R_{dMessung}$ = 1,20) signifikant und durch ein geringeres Peak-Maximum von etwa 42% (im Vergleich zu 55% für die konservativen Tracer) gekennzeichnet, somit kann dessen Transportverhalten bereits als reaktiv bezeichnet werden. Die Durchbruchskurven des Methylbenzofurans ($R_{dMessung}$ = 1,44) und des Benzothiophens ($R_{dMessung}$ = 1,38) zeigen wie erwartet eine stärkere Retardation als die des Chinolins und liegen sehr nahe beieinander (s. Tabelle 27). Dimethylbenzofuran retardiert unter den Heteroaromaten wieder am stärksten ($R_{dMessung}$ = 2,20). Im Vergleich zu den anderen Substanzen zeigt Acenaphthen mit einem sehr niedrigen Peak-Maximum von etwa 7%, welches zudem auch zeitlich stark nach hinten versetzt ist ($R_{dMessung}$ = 5,24), die höchste Sorptionsaffinität der untersuchten Substanzen.

Tabelle 27: Gemessene Retardationsfaktoren für Chinolin, Methylbenzofuran, Benzothiophen, Dimethylbenzofuran und Acenaphthen aller Säulenversuche. $R_{dMessung}$ [-] ist der im Säulenversuch gemessene Retardationsfaktor. Rhs: Rheinsand; BS: Borden Sand; HS: Horkheimer Sand. In Klammern ist die jeweilige Massenbilanz angegeben.

Substanz	$R_{dMessung}$ (Rhs)	$R_{dMessung}$ (BS)	$R_{dMessung}$ (HS)
Chinolin	1,02 (95,9%)	1,23 (94,9%)	1,2 (97,5%)
Methylbenzofuran	1,09 (102,0%)	1,89 (85,1%)	1,44 (101,2%)
Benzothiophen	1,07 (101,5%)	1,96 (89,9%)	1,38 (100,2%)
Dimethylbenzofuran	1,29 (93,2%)	2,92 (64,4%)	2,2 (96,1%)
Acenaphten	-	9,45 (50,1%)	5,24 (98,4%)

Bei der Übertragung der im Labor ermittelten Retardationsfaktoren auf den Feldmaßstab ist zu beachten, dass aufgrund des Bohrkerndurchmessers von 100 mm die großen Kornfraktionen nicht repräsentativ berücksichtigt werden. Daher ist im Feldmaßstab mit kleineren Retardationsfaktoren zu rechnen.

C3.7.1.4 Modellierung des Transportverhaltens ausgesuchter NSO-HET mit dem reaktiven Stofftransportmodell SMART

Die Labor-Versuchsergebnisse (NSO-HET-Sorptionsisothermen aus Batch-Versuchen und Durchbruchskurven aus Säulenversuchen, jeweils mit verschiedenen Aquifermaterialien) dienten als Eingangs- bzw. Kontrollparameter für das auf einer Faziescharakterisierung mit anschließender Lithokomponententrennung basierende numerische Stofftransportmodell SMART (Finkel, 1999, Finkel et al., 1999), um (a) durch eine Modellierung der durchgeführten Säulenversuche dessen Anwendung auf den Stofftransport von Heteroaromaten im Grundwasser zu validieren sowie (b) die dafür notwendige aquifermaterialspezifische Tortuosität zu bestimmen. Die Kenntnis dieser Größe und der Retardationsfaktoren ist für eine anschließende numerische Vorwärts-Modellierung der reaktiven Prozesse im Feldmaßstab (PHT3D, Prommer et al., 2003) und für die Auswertung der IPV-Konzentrationsganglinien (mit CSTREAM, Bayer-Raich et al., 2003, Bayer-Raich, 2004) unerlässlich.

C3.7.1.5 Numerische Modellierung von Strömungs- und reaktiven Transportprozessen im Feldmaßstab

Im Zuge der bisherigen Untersuchungen im Testfeld Süd wurden mehrere, teilweise aufeinander aufbauende hydraulische Modelle vom zentralen und südlichen Teil entwickelt (Bockelmann et al., 2001,Bockelmann et al., 2003, Mak et al., 2006). Des Weiteren wurde ein konservatives Transportmodell in Verbindung mit der Analyse der Kohlenstoffisotopenverhältnisse von Benzol, Toluol und o-Xylol zur Bestimmung des in-situ-Abbaus entwickelt (Mak et al., 2006).

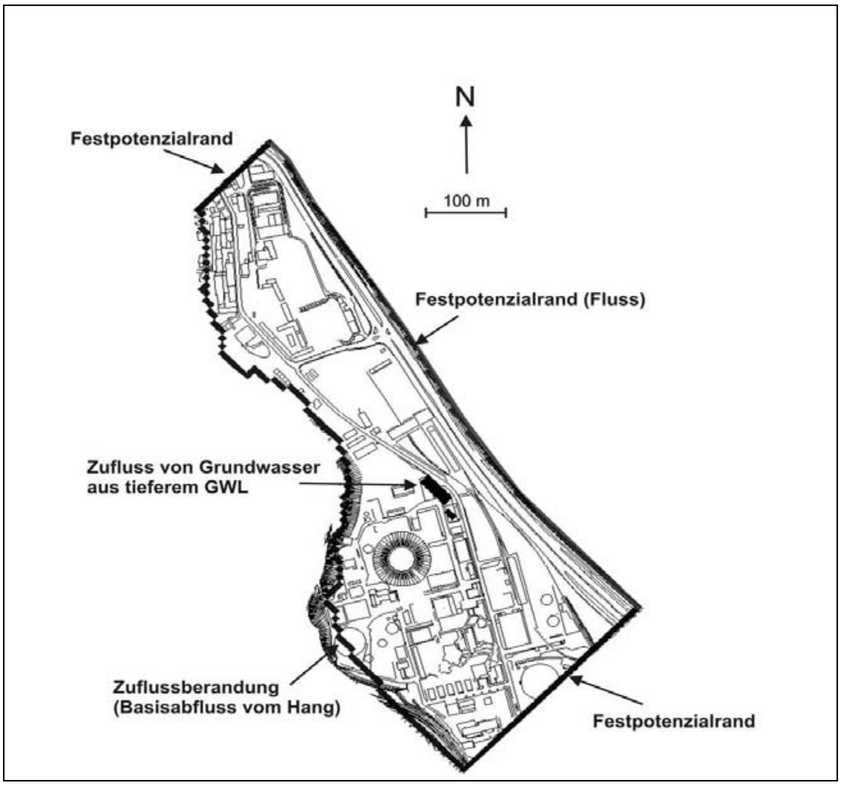


Abbildung 39: Testfeld Süd mit Modellbereich und Randbedingungen

Das zur Inversion der IPV-Konzentrationsganglinien mittels CSTREAM verwendete numerische Standortmodell basiert auf diesen Modellen und wurde bis nördlich von CP3 neu erweitert, um die Schadstofffahne und alle Kontrollebenen abzudecken. Es handelt sich um ein mit MODFLOW (Harbaugh und McDonald, 1996), MODPATH (Pollock, 1994) und PHT3D (Prommer et al., 2003) erstelltes, zunächst zweidimensionales Modell, da der Grundwasserleiter geringmächtig und die IPV-Brunnen voll verfiltert sind. Dieses 2D-Modell besteht aus einer gespannten/ungespannten Schicht mit 190 Zeilen und 216 Spalten mit einer Zellgröße von 5 m mal 5 m mit lokalen Verfeinerungen. Die verwendeten Randbedingungen sind in Abbildung 39 dargestellt. Die versiegelte Oberfläche und der regulierende Einfluss des gestauten Vorfluters lassen die Schlussfolgerung zu, dass es sich um ein stationäres System handelt. Der Randzufluss im zentralen und südlichen Teil wurde von Mak et al., 2006, übernommen.

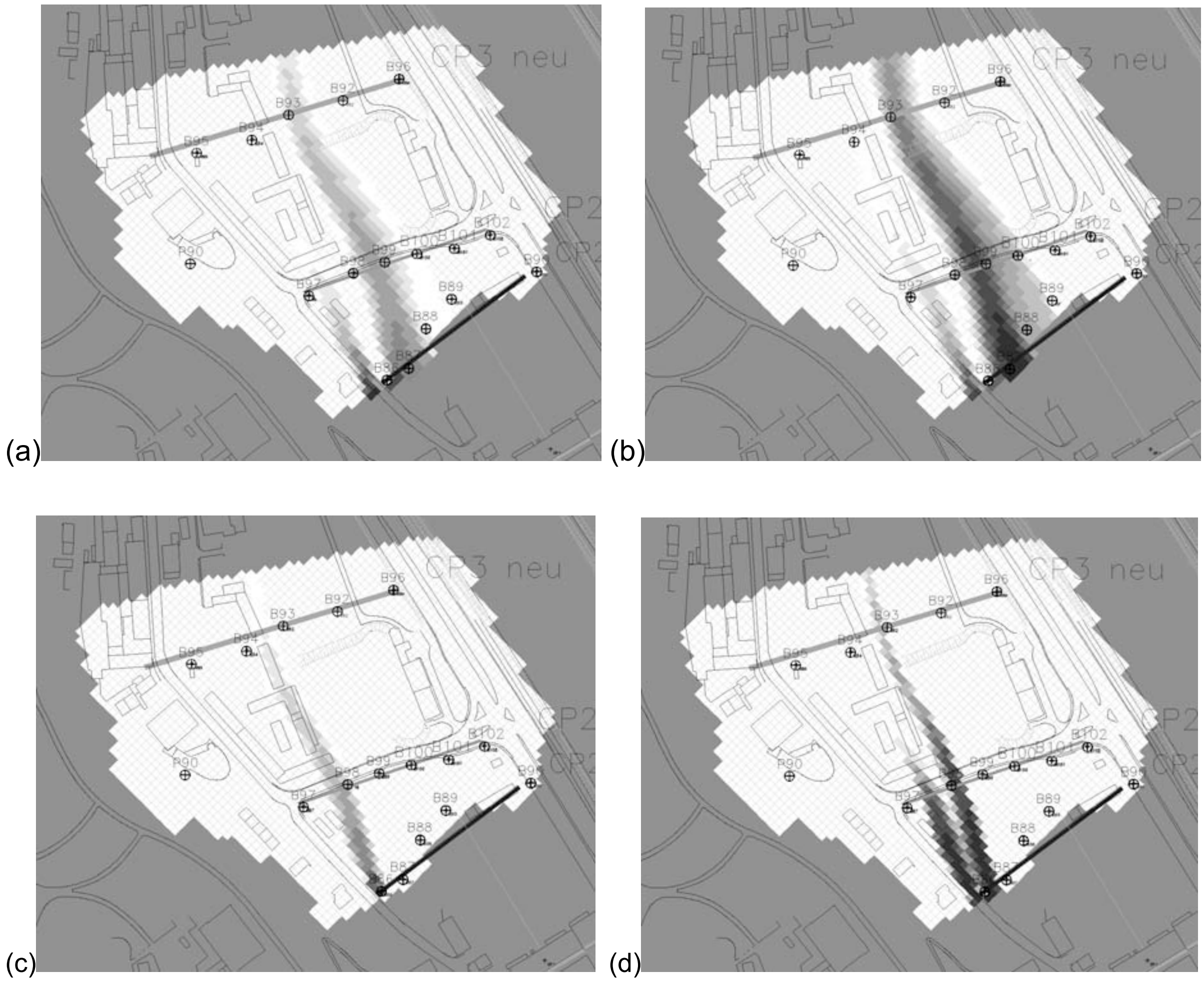


Abbildung 40: Simulierte Konzentrationen von (a) Acenaphthen (C_{max} = 7.9E-07 mol/l, C_{min} = 0.0 mol/l), (b) Methylbenzofurane (C_{max} = 1.2E-07 mol/l, C_{min} = 0.0 mol/l), (c) gelöster Sauerstoff (C_{max} = 3.5E-04 mol/l, C_{min} = 0.0 mol/l), (d) Bakterien (C_{max} = 2.35E-06 mol/l, C_{min} = 1.0E-08 mol/l), Schwarz beschreibt Maximum, Weiß entspricht Minimum

Für die numerische reaktive prozessorientierte Transportmodellierung im Feldmaßstab zur Optimierung der ENA-Maßnahmen, zur Szenario-Modellierung und für Transportprognosen wurde das Modell auf drei Dimensionen erweitert. Programmmodule zur prozessorientierten Beschreibung des reaktiven Stofftransports, basierend auf dem Programm PHT3D (Prommer et al., 2003), wurden entwickelt, um die Strömungs- und Transportsituation bei der ENA-Maßnahme und die hydrogeochemischen Standortverhältnisse im Testfeld Süd abbilden zu können. Modelliert wird der Zustand vor, während und nach der ENA-Maßnahme. Der Abbau wird u.a. durch fakultative Sauerstoff-Nitrat-Reduzierer, Eisen-Sulfat-Reduzierer und Fermenter über kinetische Multi-Monod-Terme dargestellt. Abbildung 40 zeigt PHT3D-Simulationsläufe für die Situation seit Beginn der ENA-Maßnahme. Die simulierten Schadstoffkonzentrationen erreichen Werte, die den durch die IPVs zur Kontrolle der ENA-Maßnahme (s. Kap. C3.7.1.18) Bestimmten entsprechen. In weiteren Simulationen soll der Einfluss von Eisensulfiden insbesondere auf die Sauerstoffzehrungsrate untersucht werden. Insgesamt wird deutlich, dass PHT3D mit den entwickelten Programmmodulen erfolgreich zur Lösung der gestellten Modellieraufgaben eingesetzt werden kann.

C3.7.1.6 Entwicklung einer MPN-Methode

Um die Anzahl der aerob NSO-HET-verwertenden Mikroorganismen erfassen zu können, wurde eine neue MPN-Methode etabliert. Grundlage war ein bereits bewährtes Verfahren zur Keimzahlbestimmung von PAK-Verwertern (Stieber et al., 1994). Im neu entwickelten Ver-

fahren werden die Mikroorganismen mit NSO-HET in abgedeckten Glasbehältern über die Gasphase versorgt. Die Anzahl der Mikroorganismen kann nach 35 Tagen durch das MPN-Verfahren auf Basis der direkt sichtbaren Trübung und der temporären Färbung bestimmt werden. Da hierüber jedoch nicht alle NSO-HET-Verwerter erfasst werden, wurde eine Methode mit MTT ((3-[4,5-dimethyldiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazoliumbromid) (Tetrazolium-salz-Methode) getestet, deren Empfindlichkeit durch Zugabe von leicht verwertbarem Kohlenstoff kurz vor der Auswertung verbessert werden kann.

C3.7.1.7 Untersuchungen zur Stimulation des natürlichen und geförderten Abbaus unter unterschiedlichen Redoxbedingungen

In anaeroben Mikrokosmen konnte gezeigt werden, dass die im Abstrom vorhandenen NSO-HET teilweise nur begrenzt und nur sehr langsam abgebaut werden. Hierfür wurde Grundwasser vom Standort Stürmlinger Sandgrube (Karlsruhe) eingesetzt, da hier die Redoxzonierung bereits bekannt war (Schulze und Tiehm, 2004, Tiehm und Schulze, 2003) und zu Beginn der Projektlaufzeit eine frühzeitige Aussage über mögliche Elektronen-akzeptoren für die ENA-Maßnahme getroffen werden musste.

Es zeigte sich, dass unter sulfatreduzierenden Bedingungen nur ein Abbau von Benzofuran zu beobachten war, während alle anderen NSO-HET nicht abgebaut wurden. Nach der Zugabe eines Fe(II)/Fe(III)-Gemischs konnte auch bei Benzothiophen und Dibenzothiophen ein Abbau beobachtet werden. Für einen Abbau von mehr als 50 % war jedoch eine Zugabe von weiteren Nährstoffen notwendig. Bei Zugabe von Nitrat wurden alle vorhandenen Schadstoffe außer Carbazol abgebaut. Es zeigte sich jedoch auch hier, dass eine zusätzliche Gabe von Nährstoffen erforderlich war.

Unter aeroben Bedingungen (Sauerstoff) wurden alle Stoffe ohne Nährstoffzugabe abgebaut. Als möglicher Sauerstoffträger kam aufgrund der zur Stimulation des biologischen Abbaus freisetzbaren Menge an Sauerstoff (Konzentrationen über 20 mg/l O_2) Wasserstoffperoxid in Frage. Da H_2O_2 jedoch in höheren Mengen toxisch auf die Mikroorganismen wirkt, wurden im Vergleich mit dem Elektronenakzeptor Nitrat (20 mg/l) vier Ansätze mit unterschiedlichen H_2O_2–Konzentrationen (1, 5, 20, 50 mg/l) inkubiert. In Bezug auf die Stimulierung des Abbaus von NSO-HET war eine klare Dosis-Wirkungs-Beziehung zu erkennen.

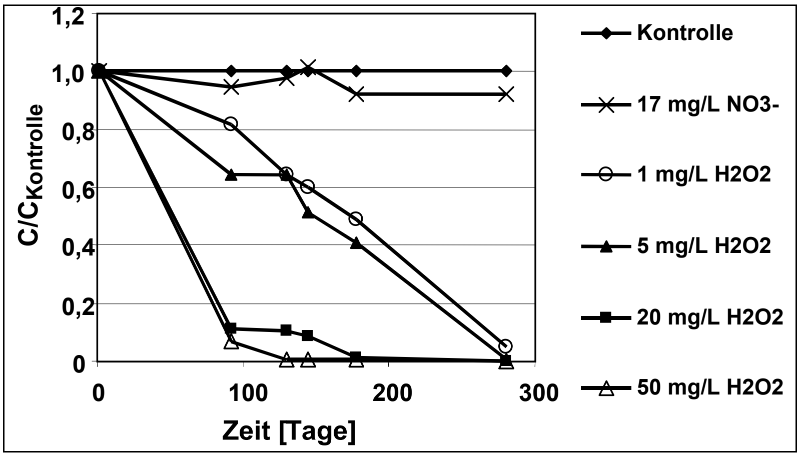


Abbildung 41: NSO-HET-Abbau mit unterschiedlicher, wiederholter H_2O_2 Dosierung (Summe NSO-HET)

Bei Dosierung von H_2O_2 im Überschuss (einmalig 50 mg/l H_2O_2 zu Versuchsstart) wurden die am Standort dominierenden Substanzen innerhalb von 120 Tagen abgebaut. Bei geringeren Einzeldosierungen wurden ebenfalls alle Substanzen vollständig abgebaut, es wurde jedoch

eine verzögerte Abbaukinetik beobachtet. Eine toxische Wirkung des eingesetzten H_2O_2 (50 mg/l) konnte nicht beobachtet werden (s. Abbildung 41).

In weiteren Versuchen mit Grundwasser aus der Stürmlinger Sandgrube (110 m Entfernung vom Schadensherd) konnte gezeigt werden, dass sich die Organismen aus unterschiedlichen Tiefen-Horizonten mit unterschiedlichen Redoxbedingungen (A-Horizont: 9 m unter GOK, nitratreduzierende Bedingungen; B-Horizont: 13 m unter GOK eisen/sulfatreduzierende Bedingungen) erheblich schneller an Sauerstoff adaptieren konnten, als an H_2O_2 (s. Abbildung 42).

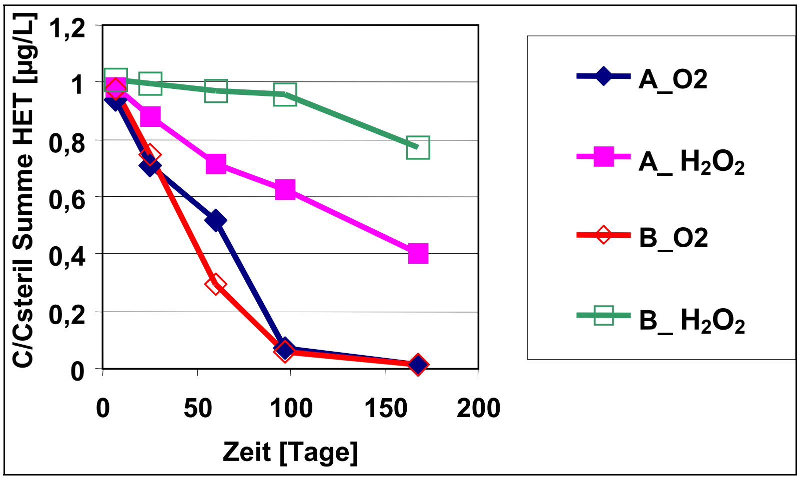


Abbildung 42: Mikrobiologischer Abbau der NSO-HET nach Zugabe von Sauerstoff bzw. H_2O_2 im A- und im B-Horizont

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde sowohl in den Versuchen im Technikum (Große Rinne *VEGAS*), als auch während der ENA-Maßnahme im Testfeld Süd mit einer Zugabe von Luftsauerstoff begonnen, um die Adaption der Mikroorganismen an aerobe Verhältnisse und die Bildung von Katalase zu beschleunigen.

In zwei parallelen Säulenversuchen mit Boden und Grundwasser vom Testfeld Süd wurde unter aeroben und anaeroben Bedingungen der Abbau der im Abstrom vorhandenen NSO-HET untersucht. Es wurden unterschiedliche Konzentrationen an Wasserstoffperoxid zugegeben (ENA) und der Abbau mit anaeroben Kontrollsäulen verglichen. Die nachstehende Abbildung (s. Abbildung 43) zeigt die Konzentrationen der heterozyklischen Kohlenwasserstoffe über die Säulendistanz.

Eine Zudosierung von 35 mg/l H_2O_2 war nicht ausreichend, um die Schadstoffe vollständig abzureinigen. Zwar fand eine Konzentrationsabnahme statt, alle Substanzen waren aber im Ablauf noch nachweisbar. Erst bei einer Erhöhung der Dosierung auf 107 mg/l H_2O_2 war nahezu keiner der NSO-HET mehr im Ablauf zu messen. In der anaeroben Kontrollsäule fand selbst nach 187 Tagen Versuchsdauer keine Konzentrationsabnahme statt.

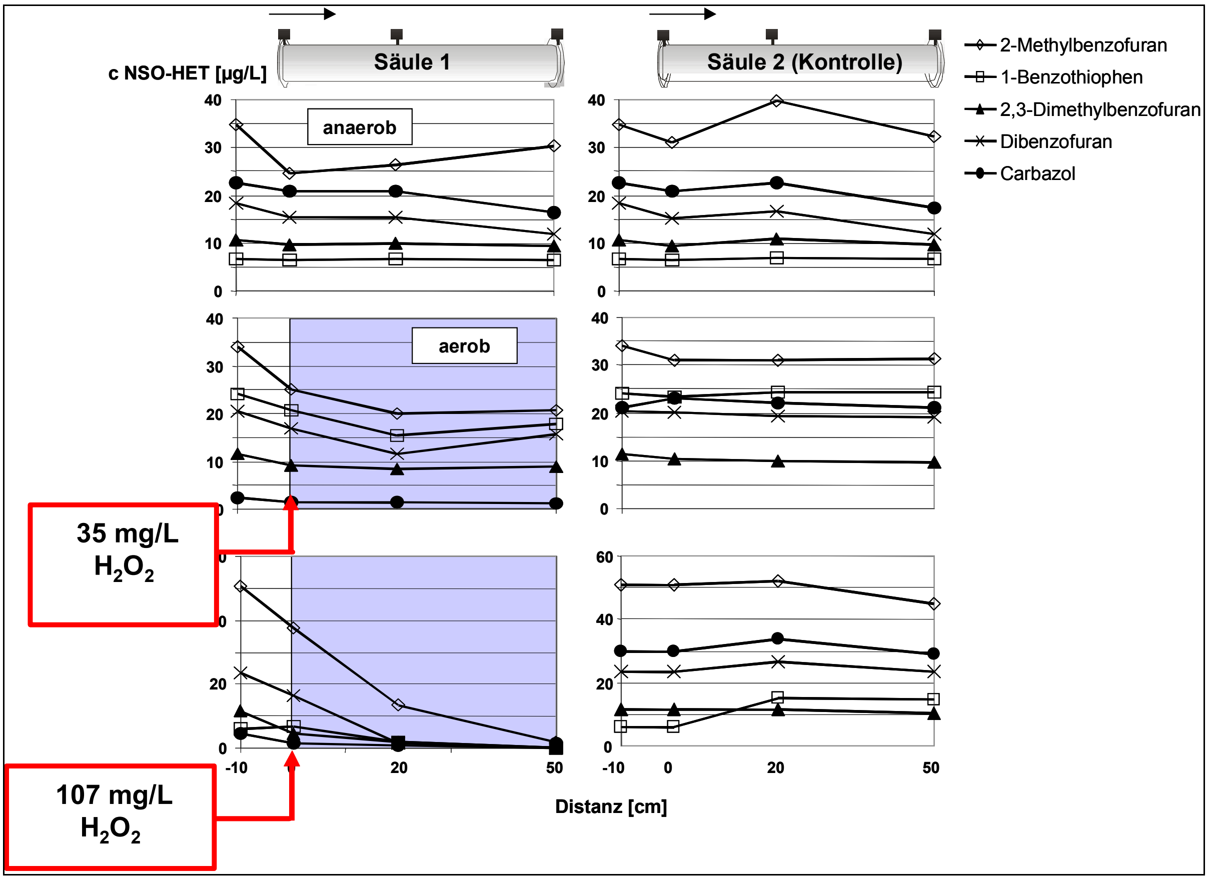


Abbildung 43: Verlauf der Konzentrationen exemplarisch ausgewählter NSO-HET über die Säulendistanz bei verschiedenen H_2O_2-Dosierungen

In Bezug auf die betrachteten PAK war der Einfluss der H_2O_2-Dosierung auf die Abbaubarkeit der Schadstoffe noch deutlicher als bei den NSO-HET sichtbar. Bei einer Zudosierung von 35 mg/l H_2O_2 fand fast keine Abnahme der Schadstoffkonzentration statt, nur Inden und Naphthalin wurden über die Säulendistanz zu 50 % abgereinigt. Sonst verhielten sich die Substanzen wie in der anaeroben Kontrollsäule und blieben auf einem konstanten Niveau. In der anaeroben Kontrolle stellte Naphthalin eine Ausnahme dar, denn es wurde zu 42 % abgebaut. Mit Erhöhung der H_2O_2-Dosierung erfolgte aerob eine vollständige Abreinigung der PAK über die Säulendistanz.

C3.7.1.8 Veränderung der Organismenzusammensetzung unter aeroben und anaeroben Bedingungen

Unter anaeroben Bedingungen waren Fe(III)-Reduzierer die dominierende Spezies. Die hohe H_2O_2-Dosierung im Zulauf der Säule wirkte auf die meisten Organismen im Nahbereich der Injektionsstelle toxisch. Abstromig fanden sich sowohl in der Säule mit H_2O_2-Dosierung als auch in der anaeroben Säule SO_4^{2-}-reduzierende Bakterien. Es ist davon auszugehen, dass sich im hinteren Bereich der Säule auch bei Dosierung von H_2O_2 noch anaerobe Kompartimente befanden, die von anaeroben Organismen besiedelt waren. Die aeroben NSO-HET-Verwerter wurden erwartungsgemäß in höherer Keimzahl in der Säule mit H_2O_2-Dosierung nachgewiesen (s. Abbildung 44).

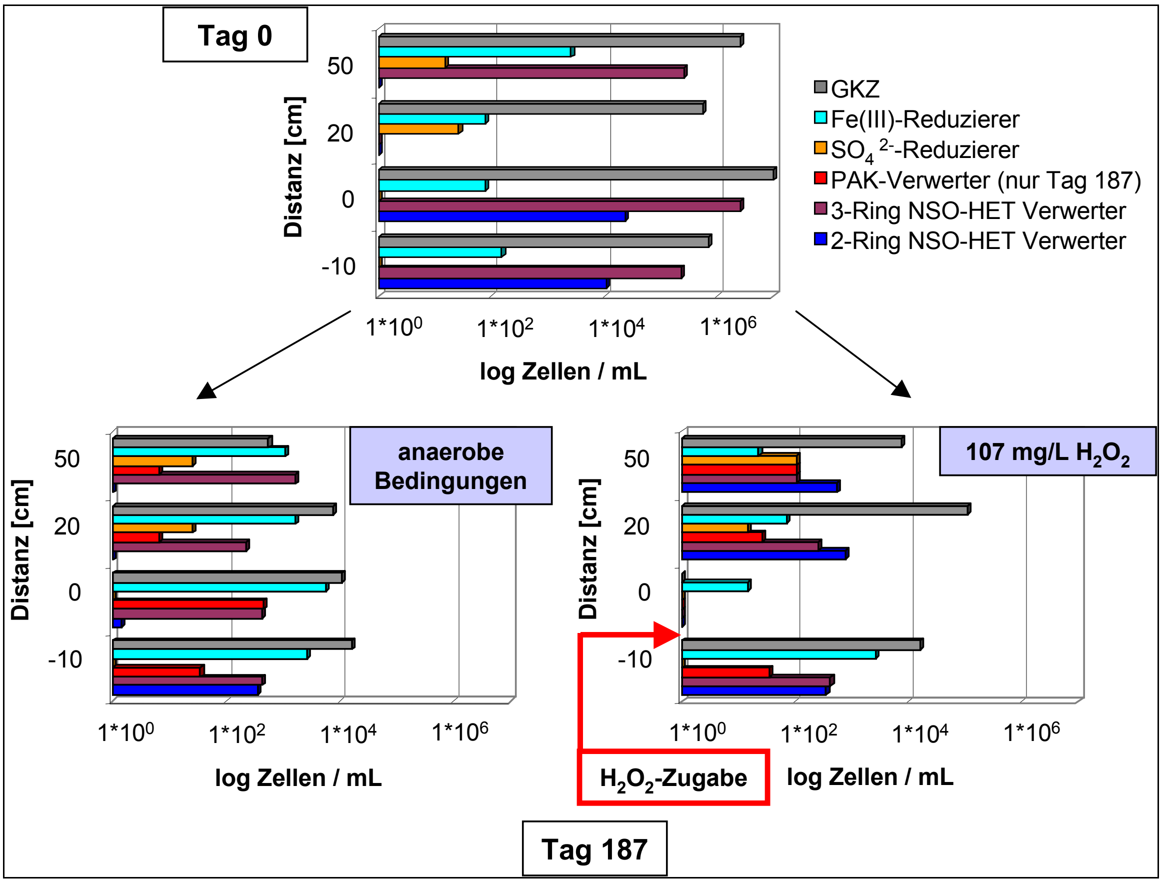


Abbildung 44: Keimzahlen bei der Startbeprobung unter anaeroben Bedingungen (oben) und nach 187 Tagen ohne (links) und mit Zugabe von H_2O_2 (rechts) über die Länge der Säule

C3.7.1.9 Verifikation des Verfahrens im Technikum (Große Rinne)

Die Untersuchungen wurden in einem Modellaquifer „Große Rinne VEGAS" (LxHxB: 6 m x 2,5 m x 1 m) befüllt mit einem Mittelsand (1-2 mm-Körnung, k_f-Wert: $4{,}5\times10^{-3}$ m/s) durchgeführt. Eine für den Standort typische Lösung von heterozyklischen Kohlenwasserstoffen (NSO-HET) wurde dem anaeroben Grundwasserstrom (mittlere Fließgeschwindigkeit von 0,4 m/d) zugegeben. Als Zugabesystem für die Elektronenakzeptoren (EA) wurde ein Grundwasserbrunnen (GZB) ca. 1,5 m unterstromig der Heterozyklenquelle betrieben. Über zwei Filterbereiche wurde Grundwasser entnommen, mit Luft bzw. Wasserstoffperoxid angereichert und im mittleren Filterbereich des GZB wieder infiltriert. Die sich ausprägende Grundwasserzirkulationswalze erfasste ca. 80 % der gesamten Aquifermächtigkeit. An insgesamt 45 Probenahmestellen ober- und unterstromig des GZB konnten Grundwasserproben genommen werden (Trötschler et al., 2005).

Über die initiale Zugabe von Luftsauerstoff konnten Sauerstoffgehalte zwischen 3 – 5 mg/l in der Großen Rinne erzeugt werden. Mit Zugabe von Wasserstoffperoxid (50 mg/l) stiegen die Sauerstoffkonzentrationen auf Werte um 18 mg/l. Dies liegt im Bereich des stöchiometrischen Zerfalls von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff. An einer oberstromig des GZB gelegenen Messebene konnten infolge der erzeugten Strömungswalze Sauerstoffkonzentrationen zwischen 3 und 6 mg/l gemessen werden.

Der biologische aerobe Abbau der NSO-HET setzte mit Zugabe von Luftsauerstoff ein und konnte über die Dosierung von Wasserstoffperoxid auch oberstromig des GZB gesteigert werden. Der Abbau lag bei > 98 %. Während der Sulfatzugabe nahm der aerobe biologische Abbau kontinuierlich ab. Nach 17-wöchiger Simulation der Standortverhältnisse konnte kein

nennenswerter biologischer Abbau (< 10 %) gemessen werden. In der abschließenden ENA-Phase mit initialer Sauerstoff- bzw. geringer Wasserstoffperoxidzugabe erfolgte ein annähernd vollständiger Abbau im Bereich der Strömungswalze.

Mit dem Ausschalten der Wasserstoffperoxidzugabe zur Simulation einer intervallweisen Zugabe der EA fielen die Sauerstoffkonzentrationen auf Werte um 3 mg/l ab. Außerhalb der Strömungswalze des GZB konnte während der gesamten Laufzeit kein Wasserstoffperoxid nachgewiesen werden. Wasserstoffperoxid zerfällt nahezu instantan.

Die hydraulische Auslegung des GZB erfolgte mittels eines Strömungs- und Transportmodells (GMS 6.0 ©, Brigham Young University, Utah USA), das über Tracerversuche kalibriert und direkt in einem numerischen Standortmodell zur Auslegung der Pilotanwendung eingesetzt wurde.

C3.7.1.10 Pilotanwendung TFS

Die Pilotanwendung gliederte sich in 6 Versuchsabschnitte:

a. Ermittlung der Schadstofffrachten und räumliche Konzentrationsverteilung
b. Adaption der Standortorganismen an aerobe Verhältnisse (3 Wochen): Inbetriebnahme des GZB mit Zugabe von (Luft-)Sauerstoff in die Zirkulationsströmung
c. Reichweitenbestimmung des GZB über Tracertests, intermittierender Betrieb ENA (3 Monate): GZB ohne Dosierung von Elektronenakzeptoren
d. Initialisierung und Steigerung des aeroben biologischen Abbaus (6 Wochen): GZB mit hoher Förderleistung und Dosierung von Wasserstoffperoxid
e. Steigerung und Konstanz des aeroben biologischen Abbaus im hydraulisch kontrollierten Reaktionsraum (5 Monate Betrieb). GZB mit reduzierter Förderleistung und Dosierung von Wasserstoffperoxid mit zusätzlichem Infiltrationsbrunnen im unterstromigen Bereich der Zirkulationswalze
f. abschließende Ermittlung der Schadstofffrachten über Immissionspumpversuche (IPV) und räumliche Konzentrationsverteilung

C3.7.1.11 Schadstofffrachten und räumliche Konzentrationsverteilung vor der ENA-Maßnahme

Auf dem Gelände des Testfeldes Süd befinden sich 4 IPV-Kontrollebenen (s. Abbildung 36), die alle etwa im rechten Winkel zur vorherrschenden Grundwasserfließrichtung positioniert sind und einen Abstand von 140 m (CP1), 240 m (CP2-Ersatz), 330 m (CP2-3) und 450 m (CP3 neu) zur vermuteten Schadstoffquelle haben. Nach IPVs in den Jahren 2003 (CP2-Ersatz) und 2004 (CP3) wurden im Jahr 2006 acht neue IPVs an den Brunnen der CP2-3 (B97-B102) sowie an B86 und B96 innerhalb eines Zeitraums von 42 Tagen durchgeführt. Um gegenseitige Beeinflussung zu vermeiden, wurden nur maximal 2 Brunnen gleichzeitig bepumpt. Des Weiteren wurde eine möglichst lange Wiederanstiegsphase zwischen einzelnen Versuchsreihen gewählt, um eine Wiederherstellung des natürlichen Strömungsfeldes zu ermöglichen.

Die Proben wurden auf NSO-HET, PAK, BTEX und Ionen untersucht. Der Temperaturverlauf, die elektrische Leitfähigkeit, der pH-Wert, das Redoxpotenzial und die Konzentration an gelöstem Sauerstoff wurden mit Hilfe einer Durchflusszelle im Förderstrom der IPV-Brunnen bestimmt. Exemplarisch sind in Abbildung 45 die Konzentrationsganglinien von Acenaphthen (PAK), Methylbenzofuranen (NSO-HET) und Dimethylbenzofuranen (NSO-HET) an Brunnen B97 dargestellt.

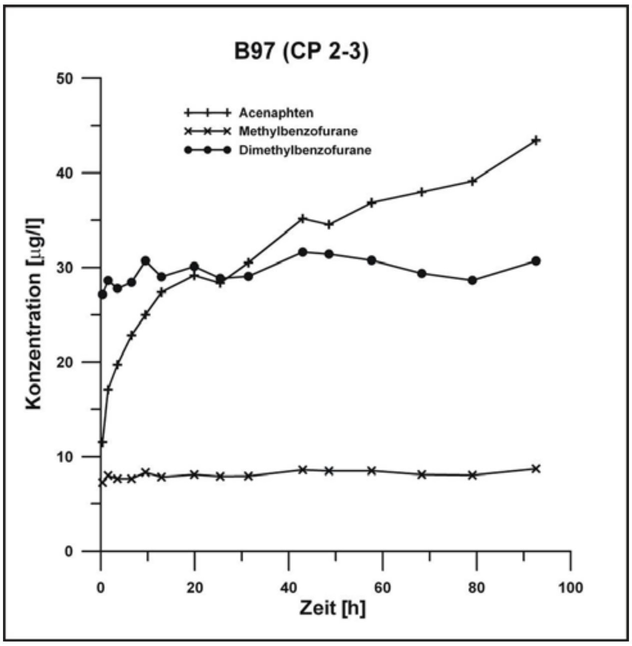


Abbildung 45: Acenaphthen-, Methylbenzofuran- und Dimethylbenzofuran-Konzentrationsganglinien an der Messstelle B97

Des Weiteren ist zu beachten, dass nur im Fall eines Retardationsfaktors R = 1 die Erfassungsbereiche im Hinblick auf das Grundwasser und die Schadstoffe identisch sind. Im Falle von R > 1 ist der Erfassungsbereich für den Schadstoff kleiner als für das Grundwasser. Im Zuge des Projektes wurden mit Hilfe von Säulenversuchen, welche Material ähnlich dem des Testfeldes Süd enthielten, Retardationsfaktoren für die Schadstoffe Acenaphthen, 2-Methylbenzofuran und 2,3-Dimethylbenzofuran bestimmt. Die Probenahmezeiten der Konzentrationsganglinien wurden deshalb entsprechend der Vorgehensweise in Bockelmann et al., 2001, mit Retardationsfaktoren angepasst.

Zur Konditionierung der numerischen Inversionslösung in CSTREAM (s. oben) wurden Direct-Push-Messstellen im Abstand von 3 bis 11 Meter zwischen den Brunnen B97 und B99 errichtet (s. Abbildung 46). Die Grundwasserproben aus diesen Messstellen wurden auf dieselben Schadstoffe wie bei den Immissionspumpversuchen untersucht, um so Punktkonzentrationswerte zu erhalten.

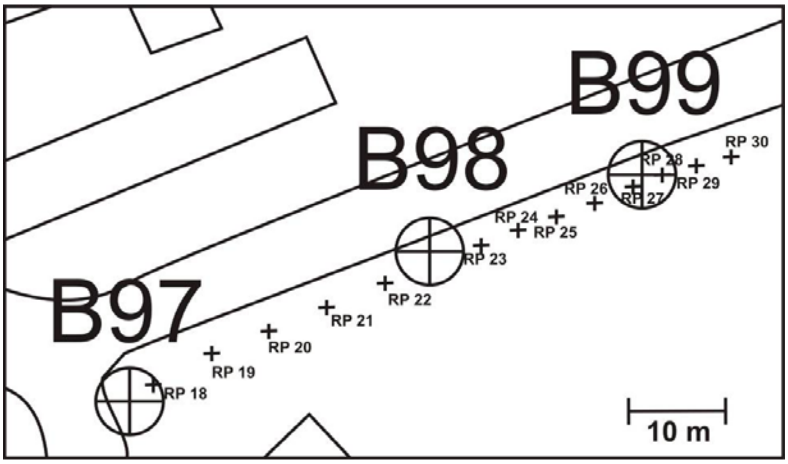


Abbildung 46: Position der Direct-Push-Messstellen zur Konditionierung der numerischen Inversionslösung mittels Punktkonzentrationswerten

Tabelle 28 stellt die ermittelten Schadstofffrachten an den drei untersuchten Kontrollebenen für die im Testfeld Süd dominierenden Schadstoffkomponenten dar, die mit Hilfe der Software CSTREAM und dem numerischen Standortmodell für das Gelände berechnet wurden.

Tabelle 28: Schadstofffracht an CP2-Ersatz, CP2-3 und CP3 neu

CP2-Ersatz [g/d]	**B86**	**B87**	**B88**	**B89**	**B90**		**Total**
Acenaphthen	8,1	5,92	1,61	0,000539	0,000813		15,63
Methylbenzofurane	1,01	1,24	0,563	0,0113	n.n.		2,82
Dimethylbenzofurane	3,41	3,98	1,95	0,0403	n.n.		9,38
CP2-3 [g/d]	**B97**	**B98**	**B99**	**B100**	**B101**	**B102**	**Total**
Acenaphthen	3,18	5,29	2,23	0,0196	0,000822	0,00631	10,73
Methylbenzofurane	0,706	0,86	0,565	0,0454	n.n.	n.n.	2,18
Dimethylbenzofurane	2,54	3,04	2,45	0,236	n.n.	n.n.	8,27
CP3 neu [g/d]	**B95**	**B94**	**B93**	**B92**	**B96**		**Total**
Acenaphthen	n.n.	n.n.	0,00237	0,000779	0,000408		0,0036
Methylbenzofurane	n.n.	0,0385	0,0887	0,0417	n.n.		0,17
Dimethylbenzofurane	n.n.	0,203	0,618	0,292	n.n.		1,11

n.n. nicht nachweisbar

Die Gesamtschadstofffracht an den einzelnen Kontrollebenen nimmt von Süden nach Norden, d.h. mit größerer Entfernung zum vermuteten Schadensherd, ab. Dabei ist die Abnahme von CP2-Ersatz zu CP2-3 (Abschnitt 1) deutlich geringer als von CP2-3 zu CP3 neu (Abschnitt 2). Dies wird insbesondere bei den Methylbenzofuranen (Abnahme: 0,64 g/d für Abschnitt 1 und 2,01 g/d für Abschnitt 2) und Dimethylbenzofuranen (Abnahme: 1,11 g/d bzw. 7,16 g/d) deutlich. Acenaphthen zeigt einen kleineren Unterschied (Abnahme: 4,9 g/d bzw. 10,73 g/d). Es wird weiterhin deutlich, dass, wie schon bei Vorarbeiten zum KORA Projekt festgestellt wurde, die NSO-HET im Abschnitt 1 weniger stark abnehmen als die

PAK, also eine wie hier geplante und eingesetzte Sanierungsmassnahme insbesondere für die NSO-HET nötig ist.

Entlang der einzelnen Kontrollebenen lässt sich ebenfalls ein deutlicher Trend ausmachen, wobei sich der Hauptstrom der Schadstoffe auf ein bis drei Brunnen konzentriert. An CP2-Ersatz handelt es sich dabei um die Messstellen B86 bis B89 mit der Hauptfracht an B86. Die zweite Kontrollebene CP2-3 zeigt die höchste Schadstofffracht an den Messstellen B97 bis B99 mit dem Maximum an B98. Die dritte Kontrollebene (CP3 neu) ist durch sehr geringe Konzentrationen und damit Frachten aller Schadstoffe gekennzeichnet, was eine eindeutige Bestimmung von Trends schwierig macht. Bereits die IPVs im Jahr 2003 (CP2-Ersatz) lokalisierten die Hauptfracht an der Messstelle B86, woraus sich schlussfolgern lässt, dass sich das Zentrum der Fahne bei B86 befindet und sich Richtung Norden bis B98 fortsetzt. Die an B86 und B98 angrenzenden Messstellen (B87 und B88 bzw. B97 und B99) deuten auf eine vom Zentrum der Fahne Richtung Berghang bzw. Fluss hin abnehmenden Schadstoffmassenfluss und die Ausbildung einer einzelnen zusammenhängenden Fahne von Acenaphthen, Methylbenzofuranen und Dimethylbenzofuranen.

Die Auswertung der IPVs hat gezeigt, dass entlang einer Kontrollebene die höchste (für einen einzelnen IPV repräsentative) mittlere Konzentration C_{AV} (definiert als Schadstoffmassenfracht bezogen auf den Grundwasserabfluss) nicht notwendigerweise mit der größten absoluten Schadstoffmassenfracht zusammenfallen muss (s. Abbildung 47, insbesondere B86 und B87 an CP2-Ersatz). Das lässt sich durch den Einfluss der räumlich variablen Grundwasserströmung im Grundwasserleiter, hervorgerufen durch die heterogene Verteilung der hydraulischen Durchlässigkeit, erklären.

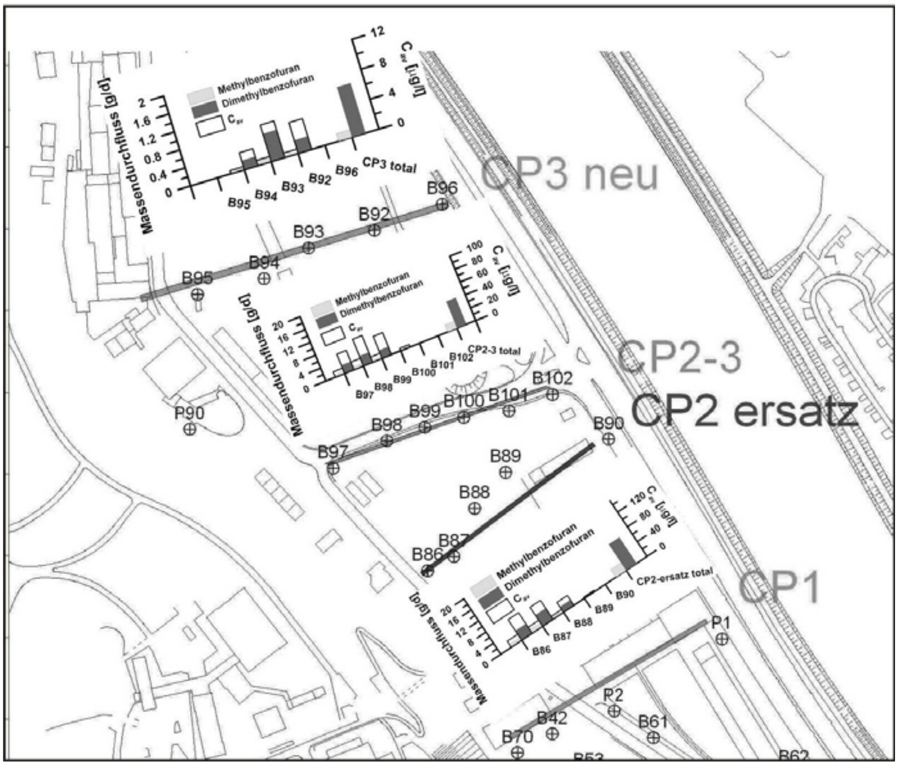


Abbildung 47: Schadstoffmassenfrachten und mittlere Konzentration (C_{AV}) an den 3 Kontrollebenen (IPV-spezifische Auftragung und Summe der Frachten, jeweils rechts aufgetragen)

Aus der Auswertung ergeben sich für die dominierenden Schadstoffkomponenten die in Tabelle 29 zusammengefassten NA-Ratenkonstanten (Bockelmann et al., 2001).

Tabelle 29: NA-Ratenkonstanten dominierender Schadstoffkomponenten für die untersuchten Kontrollebenen

Schadstoffe	**NA-Ratenkonstante [d^{-1}] CP2 – CP2-3**	**NA-Ratenkonstante [d^{-1}] CP2-3 – CP3**
Acenaphthen	0.00172	0.02675
Methylbenzofuran	0.00432	0.02787
Dimethylbenzofuran	0.00136	0.01434

C3.7.1.12 Stichtagsmessung und GZB-Installation

Zur Eingrenzung der Schadstofffahne wurde nach Durchführung der Immissionspumpversuche und Betrieb des GZB ohne Zugabe von Elektronenakzeptoren eine Stichtagsmessung an den Kontrollebenen CP1, CP2 und CP2-3 und an 30 Rammpegeln (RP) im Wirkungsbereich des GZB durchgeführt, s. Abbildung 48. Deutlich erkennbar ist die Erfassung eines Teilabschnitts der Schadstofffahne durch den GZB mit Konzentrationen um 100 µg/l, sowie der natürliche Rückhalt entlang der Centerline der Fahne auf Werte um 80 µg/l im Abstand von ca. 80 m unterstromig des GZB.

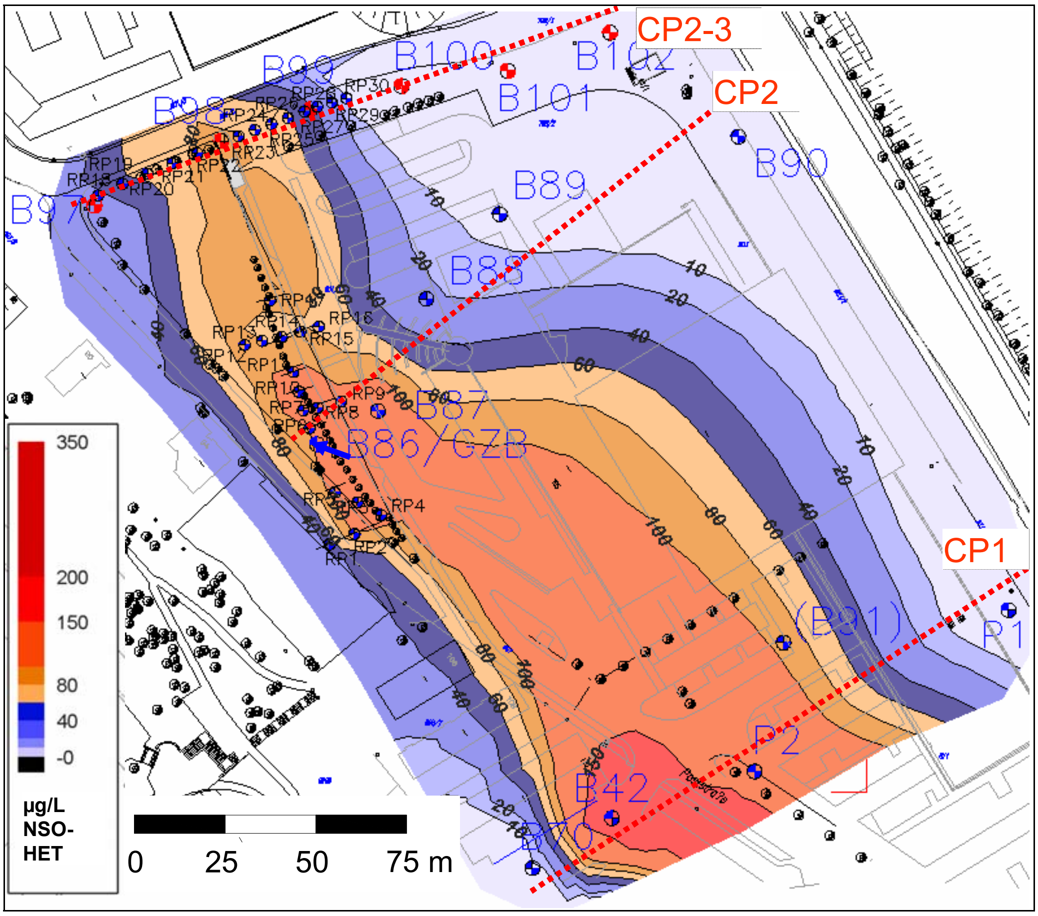


Abbildung 48: Konzentrationsverteilung NSO-HET vor Zugabe von H_2O_2

In der vorhandenen 6"-Messstelle B86 wurde im Sommer 2006 ein GZB im westlichen Teilstrom der Schadstofffahne installiert und einschließlich der erforderlichen Verfahrenstechnik in Betrieb genommen. Der Grundwasserzirkulationsbrunnen (Patentinhaber Bruno

Bernhardt, Fa. IEG Reutlingen) wurde auf dem Testfeld mit einem unten gelegenen Entnahmefilter und einem mittels Packer (l ~ 1 m) abgetrennten oberen Zugabefilter im ca. 4 m mächtigen quartären Aquifer installiert. Die numerischen Berechnungen sahen einen Volumenstrom von ca. 10 m³/h vor, um eine Erfassungsbreite von ca. 10 m zu erzielen.

Die Anlage zur Zugabe von H_2O_2, bzw. Luftsauerstoff war sowohl zulauf- wie ablaufseitig mit Sandfiltern ausgestattet, um den Eintrag von Fe (III)- und Mn(IV)-Verbindungen in den Aquifer zu minimieren. Zusätzlich wurde zur verbesserten Abtrennung von Eisenhydroxid eine Feinfilteranlage (50 µm) als Sackfiltrationsanlage installiert. Mittels einer Injektorpumpe (Wasserstrahlprinzip) konnte Luftsauerstoff bzw. über zwei seriell geschaltete Membrandosierpumpen H_2O_2 der Zirkulationsströmung des GZB zugegeben werden. Die prozessrelevanten Größen pH-Wert, Redoxpotenzial, Sauerstoffgehalt, Temperatur, Druck und Volumenströme wurden online erfasst und gespeichert und konnten mittels Modem abgerufen werden.

C3.7.1.13 Tracertests

Im ersten Schritt der Pilotanwendung wurden 3 Tracerversuche zur Bestimmung der Erfassungsbreite des GZB sowie der unterstromigen Ausbreitung des angereicherten Grundwassers durchgeführt. Zeitgleich zum ersten Tracerversuch (Zugabe an RP2, s. Abbildung 49) wurde mit der Luftsauerstoffzugabe zur Stimulierung des mikrobiologischen Abbaus der NSO-HET begonnen.

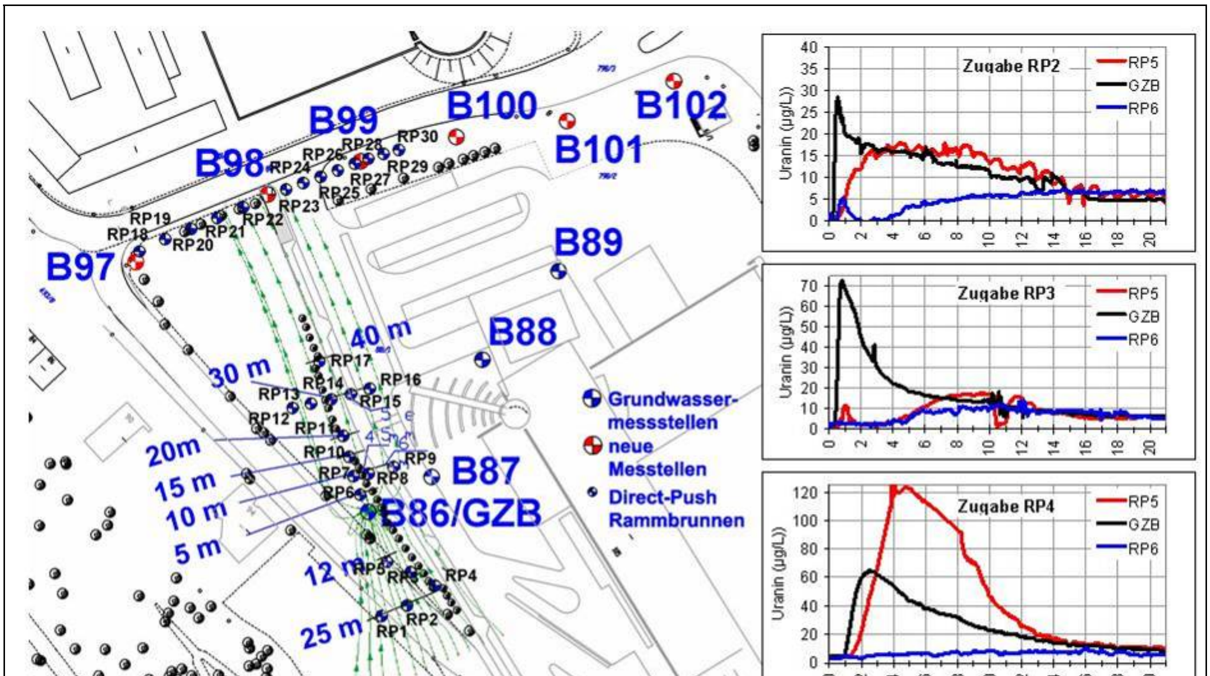


Abbildung 49: Lageplan Testfeld Süd mit angepasster Strömungssimulation und Tracerdurchbruch an Messstellen im Bereich der Strömungswalze

Die Tracertests zeigten, dass selbst mit einer Förderrate des GZB von ca. 4 m³/h eine oberstromige Erfassungsbreite um 18-20 m erzielt wird. Das Strömungsmodell wurde entsprechend den Durchbruchszeiten über Veränderung der vertikalen Anisotropie des Aquifers (k_{fhor}/k_{fvert}: 1 → 6) und der Porosität (0,25 → 0,15) angepasst (s. Abbildung 49). Die unterstromige Ausbreitung des konservativen Tracers (Uranin) entsprach der Hauptströmungsrichtung (NNW) entlang einer Linie GZB-B98. Es wurde die gesamte Transsekte RP12-RP16, ca. 30 m unterstromig des GZB erfasst. In geringen Konzentrationen konnte

Tracer an der Kontrollebene CP2-3 im Bereich der westlich gelegenen Messstellen B97, RP18 - RP20 festgestellt werden. Der Tracerdurchbruch entlang der Grundwasserströmung auf der „Centerline" (RP21..B98..RP23) erfolgte nach ca. 55 Tagen Versuchszeit mit einer mittleren Abstandsgeschwindigkeit von 1,6 m/d. Auch an den östlich hiervon gelegenen Messstellen (RP24..B99..RP28) konnte ein Durchbruch des Tracers festgestellt werden. Die Breite des Tracerdurchbruchs lag im Abstand von 80 m zum GZB bei etwa 60 m und bestätigte die Erhöhung der transversalen Dispersion durch den GZB. Die weiter östlich gelegenen Messstellen zeigten keinen Tracerdurchbruch.

C3.7.1.14 Sauerstoffzugabe und Verockerung des GZB

Die initiale Belüftung des Aquifers erfolgte über Einmischung von Luftsauerstoff in den umgewälzten Grundwasserstrom des GZB. Die Konzentrationen lagen im Bereich von 4,5 mg/l und es wurden ca. 0,8 kg/d Sauerstoff eingeleitet. Nach einer Woche konnte eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts nur im Nahbereich des GZB festgestellt werden (RP6: 4,4 mg/l, RP7 - RP10: um 1,5 mg/l). Zeitgleich konnte ein deutlicher Abbau der NSO-HET im Nahbereich des GZB (RP6 - 10) mit einem Rückgang der Konzentrationen von 30 - 90 µg/l auf Werte zwischen 0,3 und 7 µg/l beobachtet werden.

Während der Zugabe von Luftsauerstoff konnte ein kontinuierlicher Anstieg des Grundwasserstands im Filterbereich des GZB festgestellt werden. Nach 9 Tagen Betrieb stand Grundwasser im Bereich des GZB auf dem Gelände an, während der Wasserstand an einem zusätzlich abgeteuften Pegel, im Abstand von 2 m zum GZB gelegen, bei 2 m u. GOK lag. Ursache war die massive Verockerung des oberen Filternahbereichs durch nicht in der Anlage abgetrenntes Eisenhydroxid (15 mg Fe/l). Eine vor Beginn der H_2O_2-Zugabe zusätzlich installierte Feinfilteranlage (500-200-50 µm Filter) führte zur Abtrennung von ca. 80 % der Eisenfracht (15 mg/l → 3 mg/l).

C3.7.1.15 NA-Phase (keine Zugabe von Sauerstoff/Wasserstoffperoxid)

Die Luftzugabe wurde in Folge der Verockerung ausgeschaltet und der Brunnennahbereich mit Schwefelsäure zur Lösung und Entnahme der ausgefallenen Eisenhydroxide gespült. Danach konnte der GZB mit Förderraten um 4 m³/h ohne weiteren nennenswerten Anstieg des Wasserstands betrieben werden. Mit dieser Förderrate konnte dieselbe Erfassungsbreite erreicht werden, wie ursprünglich für einen Volumenstrom von 10 m³/h angesetzt war. Innerhalb von zwei Monaten konnte kein weiterer Rückgang des Wasserstands durch eine natürliche Rücklösung des Eisens über das zirkulierende anaerobe Grundwasser festgestellt werden, wohl aber ein Rückgang des biologischen Abbaus der NSO-HET und PAK auf Werte im Bereich der Konzentrationen von vor Beginn der Sauerstoffzugabe.

C3.7.1.16 Zugabe von Wasserstoffperoxid mit Änderung des hydraulischen Systems

Mit Beginn der Zugabe von Wasserstoffperoxid im Dezember 2006 wurde massiv Eisenhydroxid in der Filteranlage abgeschieden. Die Filteranlage bestand aus zwei parallel geschalteten Sackfiltern, die regelmäßig regeneriert wurden. Aufgrund der sich stark ändernden Druckverhältnisse durch Eisenablagerung auf den Filtern, schwankten die Grundwasserförderraten erheblich. Entsprechend problematisch war die konstante Zugabe von Wasserstoffperoxid (s. Abbildung 50). Zu einem stabilen Betrieb führte die Aufteilung des Zugabestroms Anfang Februar 2007 mit Reduzierung des Förderstroms. Etwa 50 % des Volumenstroms wurde über einen zusätzlichen Infiltrationsbrunnen (RP6, 2", vollverfiltert) im unterstromigen Bereich der Zirkulationsströmung des GZB zugegeben. In Folge von Verockerung im Infiltrationsbereich des GZB lag die auf Dauer realisierbare Förderrate bei ca. 1,2 m³/h. Diese Grundwassermenge wurde aus dem GZB gefördert und mit H_2O_2 angereichert. Das sofort gefällte Eisenhydroxid wurde in den Filtern abgetrennt. Anschließend wurde das Grundwasser mit jeweils ca. 0,6 m³/h in den GZB und in RP6 infiltriert (s. Abbildung 50, oben). Das Schluckvermögen des GZB, also das Vermögen einer

Wasserzugabe ohne Rückstau im Brunnen, lag bei ca. 5 % der ursprünglichen Menge vor Beginn der Aerobisierung. Das Strömungsmodell simulierte für die geänderte Betriebsweise des GZB einen Erfassungsbereich von ca. 12 m und eine Abgabebreite von ca. 14 m. Hydraulisch gesehen bedingt die Zugabe am unterstromig des GZB gelegenen RP6 eine größere Abgabebreite als einen Erfassungsbereich. Anhand der Ergebnisse der Tracertests wurde unterstromig des GZB eine Änderung der hydraulischen Leitfähigkeit angesetzt.

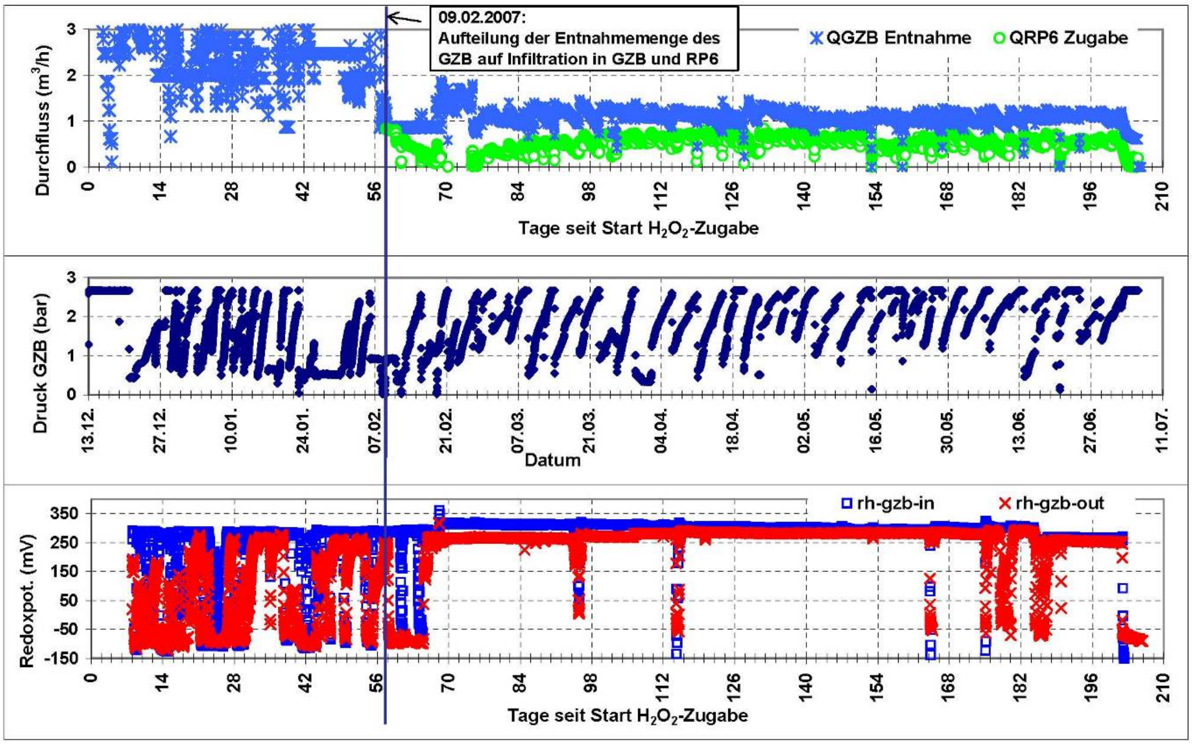


Abbildung 50: oben: Volumenströme Entnahme GZB (QGZB) und Infiltrationsbrunnen (QRP6); Mitte: Filterdruck an Zugabestelle; unten: Redoxpotenzial Zugabe GZB (blau) und Entnahme GZB (rot)

Die H_2O_2-Konzentration des aufdotierten Grundwassers wurde aufgrund des hohen geogenen Sauerstoffbedarfs durch Fe(II) im Grundwasser und im Boden auf 50 mg/l eingestellt. Die angelegte Dosierleistung lag zwischen 0,1 - 0,25 kg/h Wasserstoffperoxid, dies entspricht einer Sauerstoffzugabe zwischen 1,1 - 2,8 kg/d. Nach Umstellung des hydraulischen Systems (GZB mit Infiltrationsbrunnen) wurde die Zugabemenge infolge der erzielten Ausbreitung des Sauerstoffs (s. Abbildung 51) auf 0,15 kg/h, bzw. 1,7 kg/d Sauerstoff reduziert.

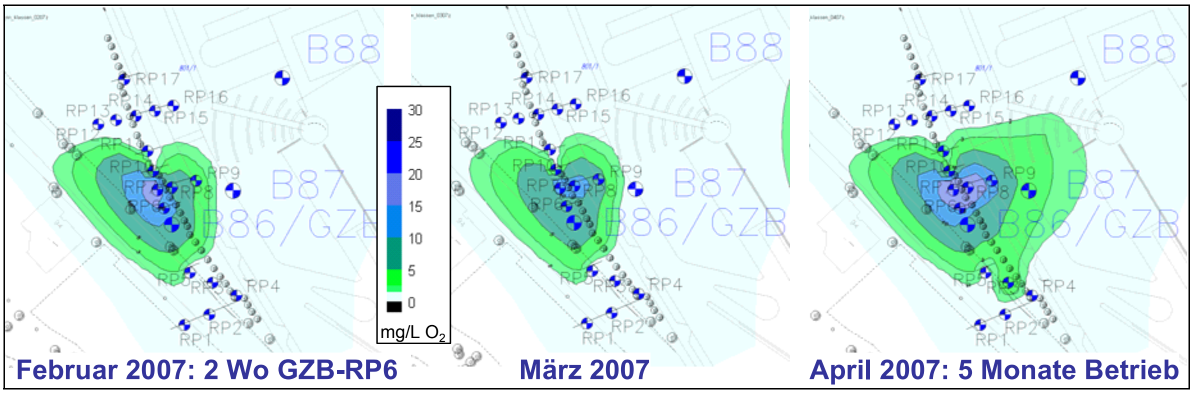


Abbildung 51: Entwicklung des Sauerstoffgehalts im Grundwasser im Nahbereich des GZB

Erhöhte Sauerstoffkonzentrationen konnten nur im Nahbereich des GZB und unterstromig in einem Abstand bis 25 m mit Werten zwischen 1,5 - 16 mg/l gemessen werden. An der Kontrollebene RP12 - 16 (Abstand zu GZB ca. 30 m) konnten keine aeroben Verhältnisse festgestellt werden (O_2-Gehalt < 1,5 mg/l), wohl aber eine verstärkte Ausfällung von Eisen in den Brunnenrohren. Dies lässt den Schluss einer sich ausbildenden Fe(III)-Zone im Aquifer auf Höhe der Messebene RP12 - 16 mit Rückgang der hydraulischen Durchlässigkeit zu. Untermauert wird diese These durch die nach 5-monatiger Zugabe von Wasserstoffperoxid festgestellte verstärkte laterale Ausbreitung von Sauerstoff (s. Abbildung 51 rechts), die auf eine Umströmung des Bereiches schließen lässt.

Die entscheidenden Prozessgrößen der Zugabe sind in Tabelle 30 zusammengestellt.

Tabelle 30: Prozessgrößen Wasserstoffperoxidzugabe

Prozessgrößen GZB	Zugabe	Entnahme
Redoxpotenzial (nicht korrigiert)	(-100) bis +310 mV, Mittelwert: + 253 mV	-100 bis + 280 mV, Mittelwert +189 mV
Wasserstoffperoxidkonzentration	5 - 50 mg/l, Mittelwert: 32 mg/l	0 - 20 mg/l, Mittelwert: 8 mg/l
Sauerstoffkonzentrationen	2 - 20 mg/l, Mittelwert: 6,5 mg/l	1,2 - 8,5 mg/l, Mittelwert: 4,3 mg/l
Leitfähigkeit	ca. 1100 µS/cm	ca. 2200 µS/cm
Prozessgrößen Nahbereich GZB: RP6 .. RP11; 15 m Abstand zu GZB		
Sauerstoffkonzentrationen	RP-GZB, RP6, RP7: 1,5 - 20 mg/l, Mittelwert Strömungswalze: 8,7 mg/l, Mittelwert Nahbereich: 5,9 mg/l	
H_2O_2-Konzentrationen	RP7 - RP11: 0 - 30 mg/l, Mittelwert Nahbereich: 3 mg/l	

Bereits nach 2 Wochen H_2O_2-Zugabe konnten im Nahbereich des GZB (RP6-RP11) verringerte NSO-HET-Gehalte bestimmt werden: 12 - 61 µg/l, im Mittel bei 34 µg/l. Vor Beginn der Zugabe lagen diese Werte zwischen 94 - 117 µg/l, im Mittel bei 106 µg/l. Im weiteren Abstrom (RP12 - RP17) betrugen die Werte 26 - 67 µg/l, im Mittel 47 µg/l (s. Abbildung 52 oben rechts) im Vergleich zu den Werten vor Beginn der Zugabe zwischen 50 - 117 µg/l (s. Abbildung 52 oben links), bzw. 75 µg/l im Mittel.

Ein Rückgang im Abbau konnte mit Änderung des hydraulischen Systems und der Nutzung von RP6 als Infiltrationsbrunnen beobachtet werden, da die „Abbauzone“ unterstromig verlagert wurde. Im März stiegen die Abbauleistungen wieder an und Ende April lagen die Konzentrationen im Nahbereich des GZB zwischen 5 - 59 µg/l, im Mittel bei 25 µg/l (s. Abbildung 52 unten links).

Der Abbau steigerte sich im weiteren Verlauf der Anwendung. Nach 6 Monaten Zugabe von Wasserstoffperoxid lagen die NSO-HET-Konzentrationen um 60 -100 µg/l entnahmeseitig des GZB, zwischen 1,5 - 50 µg/l, im Mittel um 23 µg/l im Bereich des Wirkungsraums des GZB (RP6 - RP11, RP12 - 16 und RP17) sowie zwischen 25 - 43 µg/l, im Mittel bei 31 µg/l an der Kontrollebene CP2-3, also ca. 80 m unterstromig des GZB, s. Abbildung 52 unten rechts.

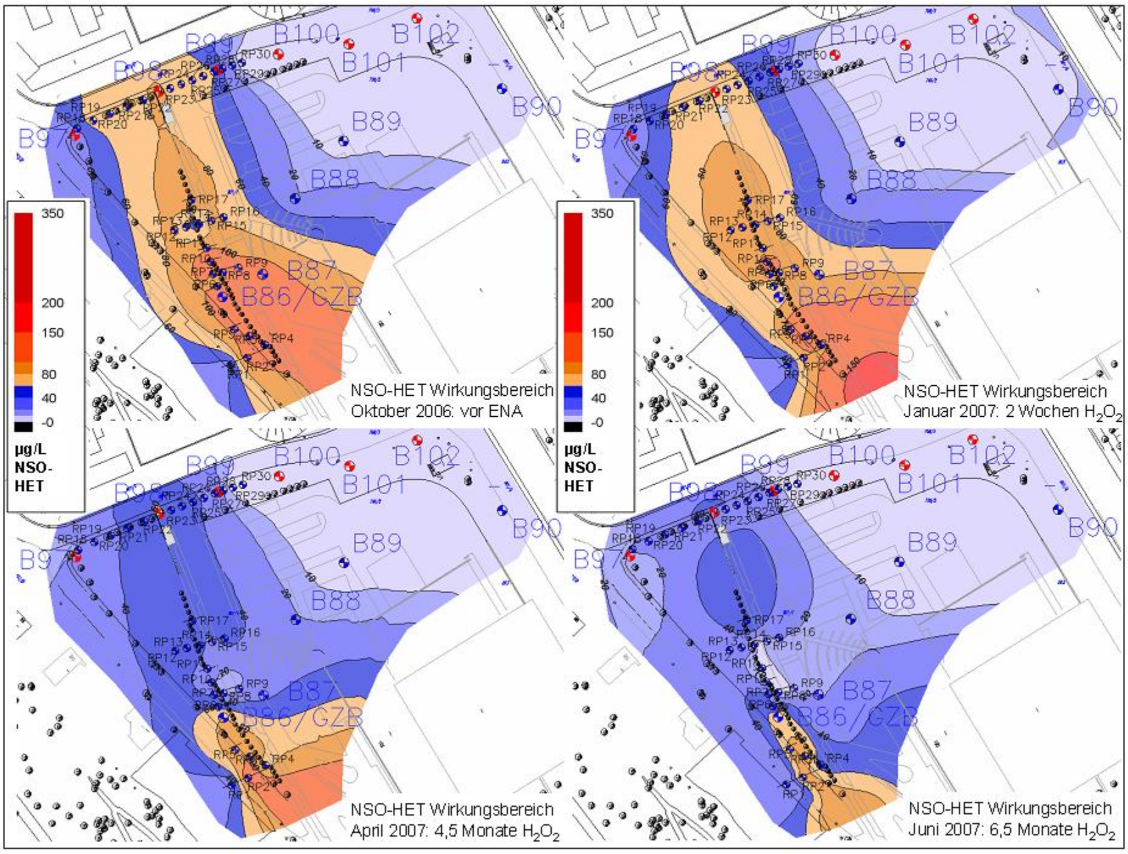


Abbildung 52: Entwicklung der NSO-HET Konzentrationen bei Zugabe von H_2O_2

Ein ähnliches Abbauverhalten konnte für die PAK mit dem dominierenden Schadstoff Acenaphthen beobachtet werden, wenngleich 2 Wochen nach Beginn der H_2O_2-Zugabe nur im Nahbereich des GZB (RP6-11) ein Abbau mit Werten zwischen 0,7 – 45 µg/l, im Mittel 17 µg/l beobachtet werden konnte (s. Abbildung 53 oben rechts). Die Vergleichswerte vor Beginn der Zugabe von H_2O_2 lagen im Nahbereich zwischen 29 und 115 µg/l, im Mittel bei 67 µg/l (s. Abbildung 53 oben rechts).

Der biologische Abbau der PAK entwickelte sich stärker als für die NSO-HET. Die Konzentrationen bewegten sich nach ca. 4 Monaten Zugabe im Nahbereich des GZB zwischen 0,2 und 37 µg/l, im Mittel bei 11,5 µg/l, während die Konzentrationen am GZB bei 134 µg/l lagen. Unterstromig (RP12-17, Abbildung 53 unten links) betrugen die Konzentrationen zwischen 49 und 84 µg/l, im Mittel 70 µg/l.

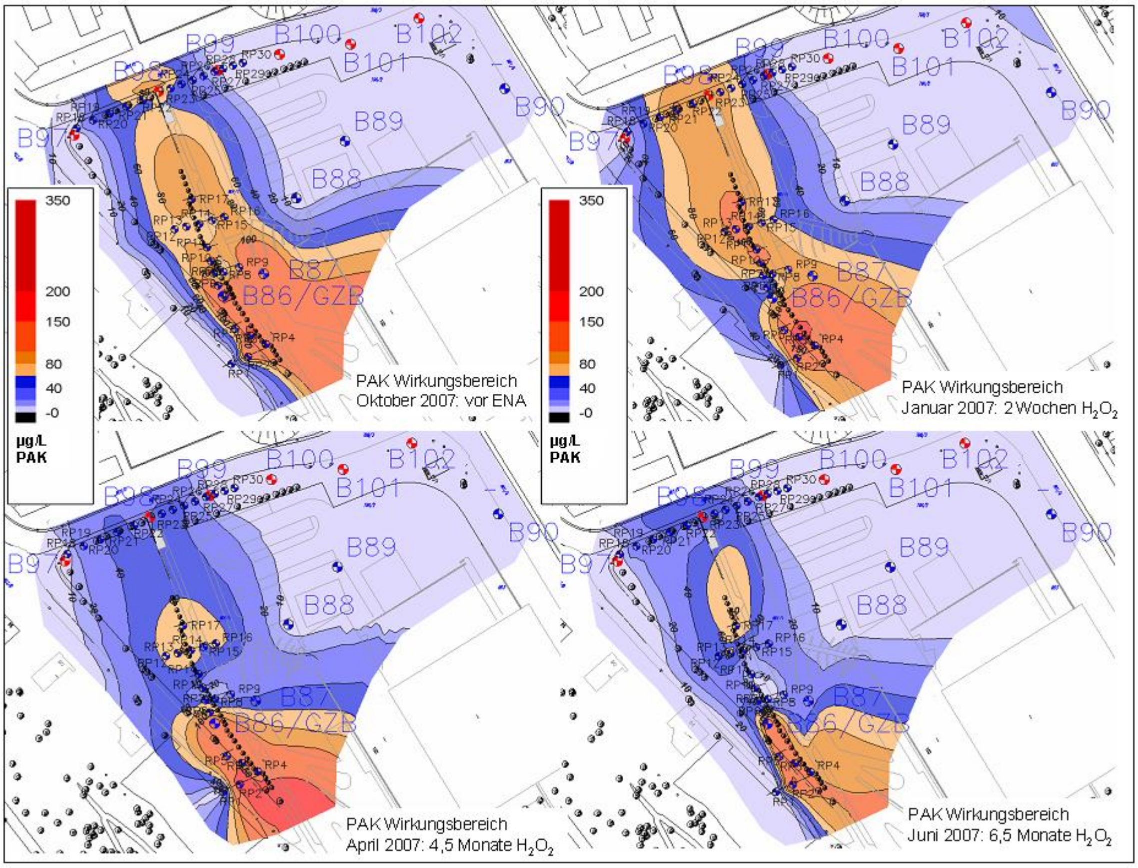


Abbildung 53: Entwicklung der PAK Konzentrationen bei Zugabe von H_2O_2

Nach 6 Monaten H_2O_2-Zugabe fielen auch die Konzentrationen in diesem Bereich auf Werte zwischen 0,8 - 71 µg/l, im Mittel 43 µg/l. Die Konzentrationen am GZB lagen zwischen 110 - 135 µg/l, an der Kontrollebene CP2-3 zwischen 15 - 55 µg/l, im Mittel bei 30 µg/l (s. Abbildung 53 unten rechts).

C3.7.1.17 Entwicklung der Keimzahlen

Im Rahmen der Überwachung der Maßnahme wurden in regelmäßigen Abständen auch die im Feld vorhandenen Bakterien bestimmt. Dies erfolgte über ein Kultivierungsverfahren (MPN). Neben den aeroben Gesamtkeimzahlen (GKZ) wurden auch die Schadstoffverwerter und die denitrifizierenden und eisenreduzierenden Bakterien untersucht.

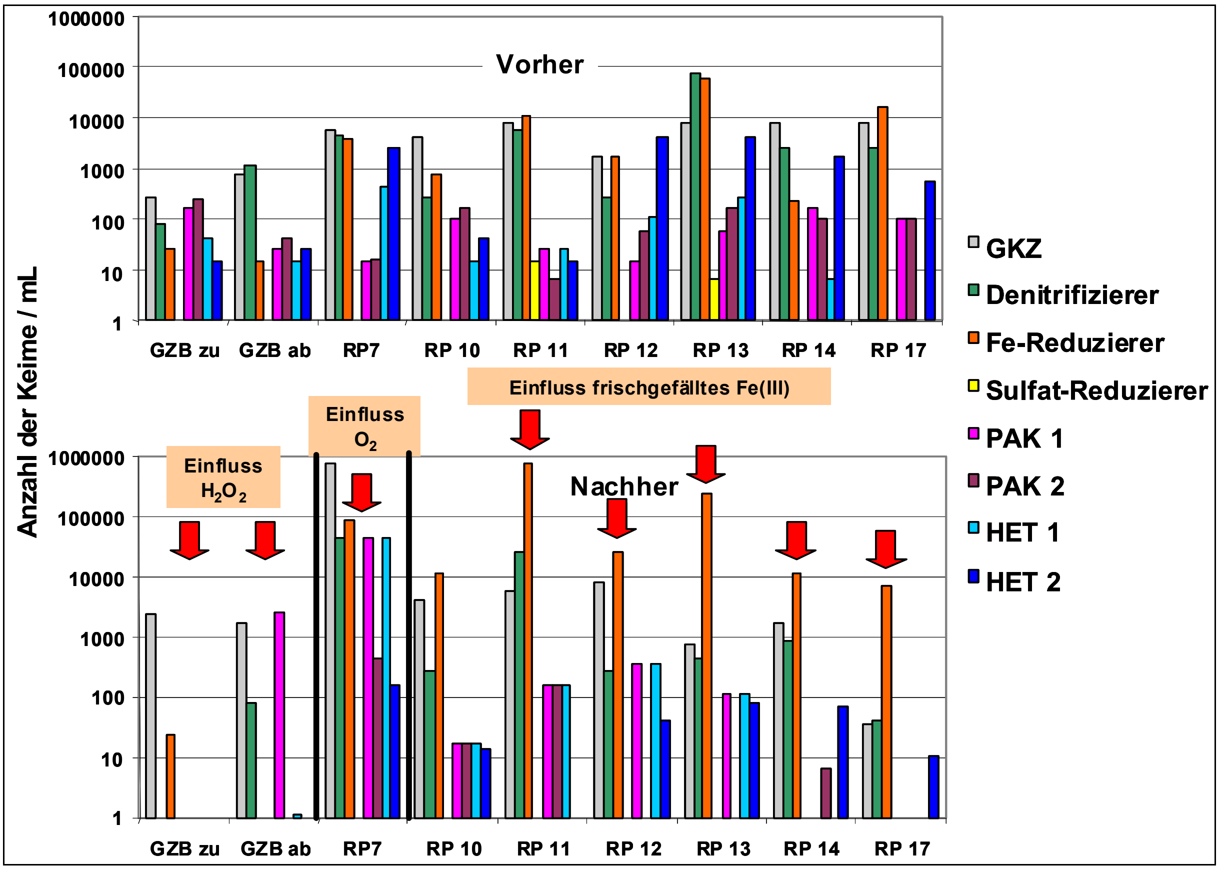


Abbildung 54: Vergleich der Keimzahlen im Wirkungsbereich des GZB vor und nach ENA

Nach Beginn der H_2O_2-Dosierung war im GZB Zu- und Ablauf keiner der Organismengruppen in höheren Konzentrationen mehr vorhanden, s. Abbildung 54. Dies ist auf die toxische Wirkung des Wasserstoffperoxids zurückzuführen. Es zeigte sich jedoch, dass im direkten Abstrom (RP 7), wo die höchsten Sauerstoffkonzentrationen gefunden wurden, die aeroben GKZ innerhalb des untersuchten Zeitraums von $5{,}62x10^3$ auf $6{,}62x10^5$ anstiegen. In ähnlichem Verhältnis stiegen in diesem Bereich auch die Schadstoffverwerter an. In den Bereichen, in denen nach Einleitung von Sauerstoff oder H_2O_2 frisch gefälltes Fe(III) vorlag, konnte eine Zunahme der Eisenreduzierer von fast zwei Zehnerpotenzen ermittelt werden (RP11 – RP17, Abbildung 54). Dies weist auf eine Zehrung des organischen Kohlenstoffs und einer Verwertung der Schadstoffe unter eisenreduzierenden Bedingungen hin. Diese Tatsache stellt einen interessanten Aspekt in Bezug auf einen intermittierenden Betrieb der Zugabe von Sauerstoff unter Nutzung des frisch gefällten Eisenhydroxids und der anaeroben Abbau-Prozesse dar.

C3.7.1.18 Schadstofffrachten und räumliche Konzentrationsverteilung nach der ENA-Maßnahme

Zur Kontrolle und Verifizierung der ENA-Maßnahme wurde die integrale Erkundung (Frachtbestimmung über IPVs) in dem von dem Grundwasserzirkulationsbrunnen erfassten Abstrombereich wiederholt. Die Situation ist in Abbildung 55 dargestellt.

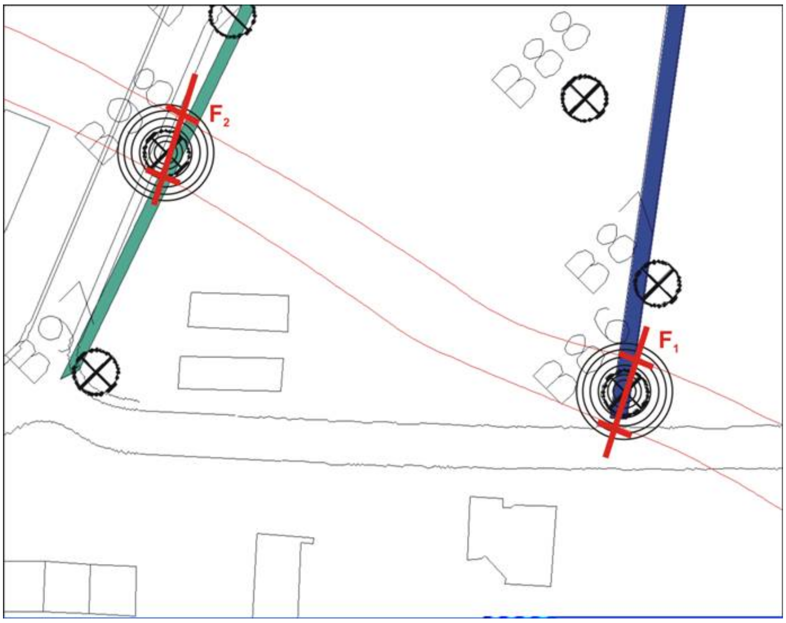


Abbildung 55: Immissionspumpversuche mit Erfassungsbereich zur Quantifizierung der Frachtreduktion durch die ENA-Maßnahme

Durch den Vergleich der Frachtabnahmen zwischen den beiden Teil-Kontrollebenen vor und nach der ENA-Maßnahme lässt sich der Erfolg der ENA überprüfen. Die Auswertung der IPVs (s. Bockelmann et al., 2001) führt zur Bestimmung der Natural-Attenuation-Ratenkonstanten 1. Ordnung (λ) für die Hauptkontaminanten Acenaphthen, Methylbenzofurane und Dimethylbenzofurane (s. Tabelle 31). Die Ergebnisse bestätigen eine signifikante Erhöhung der Frachtabnahme durch den GZB-Betrieb mit H_2O_2-Zugabe und eine Verdopplung der NA-Ratenkonstanten.

Tabelle 31: NA-Ratenkonstanten 1. Ordnung

Substanzen	**Abbauraten [λ]**	
	2006	2007
Acenaphthen	0,00187	0,00413
Methylbenzofurane	0,00512	0,01143
Dimethylbenzofurane	0,00275	0,00448

Im Untersuchungszeitraum wurden die Schadstofffrachten um mehr als 50% reduziert. Bei Fortführung der ENA-Maßnahme ist eine weitere Frachtreduzierung zu erwarten (Szenariomodellierung unter Berücksichtigung reaktiver Transportprozesse).

C3.7.2 Kostenbetrachtung

Der Betrieb des Grundwasserzirkulationsbrunnens war in der ursprünglichen Implementierung in Folge der hohen Konzentrationen an Eisen im Bereich von B86 und den hierdurch erforderlichen Wartungsintervallen (2-3mal wöchentlich) personal- und kostenintensiv. Im Testbetrieb konnten anfängliche Probleme, wie die Dosierung des H_2O_2, die Fällung und Entfernung von Eisen sowie in der Konfiguration der Zirkulationsbrunnen überwunden

werden, sodass es jetzt als sehr erfolgversprechend erscheint, die Anlage weiterzuentwickeln und zu optimieren, damit sie im Pilotmaßstab dauerhaft und zuverlässig läuft.

Der Eintrag von Wasserstoffperoxid und Sauerstoff hatte zu einem erheblich verbesserten biologischen Abbau der NSO-HET geführt. Aufgrund der deutlichen Reduktion der Schadstofffracht durch die mikrobiologische Stimulation wird eine Integration des GZB in das Standortsanierungskonzept derzeit geprüft.

Basierend auf den Kosten der ersten Implementierung mit intensiver Betreuung der Anlage und wöchentlicher Bestimmung der Prozessparameter im Wirkungsbereich des GZB lassen sich die Kosten einer Umsetzung der Technologie am Standort abschätzen (s. Tabelle 32). Es ist zu beachten, dass die Kosten standortspezifisch sind.

Tabelle 32: Kostenschätzung für Betreuung und Betrieb der ENA-Maßnahme „Testfeld Süd“

Leistungen	**Pilotanwendung monatliche Kosten [EUR]**	**Einsparpotenzial bei Dauerbetrieb [%]**
Personalkosten: Überwachung, Betrieb und Wartung der Dosieranlage	2:800	40
Betriebskosten: Chemikalien	450	10
Betriebskosten: Strom	220	-
Investitionskosten: (auf 5 Jahre abgeschrieben)	520	-
Summe EUR netto	1190	2825

Anhand des einjährigen Betriebs der GZB-Anlage konnten die Kosten für die Analytik abgeschätzt werden, die während des geplanten Folgebetriebs für ein weiteres Jahr anfallen (s. Tabelle 33).

Zur Bestimmung des Status quo sollen vor Inbetriebnahme der Pilotanlage 44 Brunnen auf NSO-Heterozyklen und PAK analysiert werden. Nach einem Jahr soll die Effizienz der Anlage durch erneute Analyse der 44 Brunnen ermittelt werden. Der Sanierungsfortschritt während des Jahres soll durch Untersuchung von 17 ausgewählten Brunnen nach jeweils 3 Monaten ermittelt werden.

Tabelle 33: Kostenschätzung für die Analytik während des geplanten einjährigen Folgebetriebs der ENA-Maßnahme „Testfeld Süd“

Leistungen	**Betrag [EUR]**
Personalkosten für Probenahmen: 2 x 44 + 3 x 17 Brunnen (7 Probentage/4 Personen)	5:600
PAK-Bestimmung	5:560
Heterozyklen-Bestimmung	17:375
Summe EUR netto	28:535

In den Folgejahren könnte bei Erfolg der ENA-Maßnahme die Anzahl der Analysen drastisch reduziert werden. Im Testfeld Süd ist geplant, nach einem Jahr nur noch 5 Brunnen der

Kontrollebene CP2-3 sowie zwei Brunnen (B42 und P2) oberstromig des GZB im halbjährigen Turnus zu beproben und zu analysieren.

C3.7.3 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA / ENA am Untersuchungsstandort

Am eigentlichen Gaswerkstandort konnte die Sanierungsuntersuchung in der Zwischenzeit abgeschlossen werden. Als das am besten geeignete und wirtschaftlichste Sanierungsverfahren erwies sich hierbei eine so genannte "Reaktive Wand" auf Aktivkohlebasis, mit dem Ziel der Entfernung der vorhandenen Schadstoffe (PAK und NSO-HET) mittels Sorption aus dem direkten Grundwasserabstrom. Zusätzlich sollen, soweit technisch möglich, Bodenkontaminationen durch Aushub entfernt werden. Für den Bereich der Schadstofffahne, der weitgehend identisch mit dem "Testfeld Süd" ist, ist bisher noch nicht entschieden, ob Maßnahmen notwendig sind und welche Techniken hierbei zum Einsatz kommen können. ENA für diesen Bereich wäre unter Berücksichtigung der vorliegenden Ergebnisse als Option denkbar.

Vom Standorteigner wird der Einsatz von ENA mit Zugabe von Wasserstoffperoxid derzeit geprüft. Aufgrund der erzielten Reduzierung der Schadstofffrachten und einem signifikanten Rückgang der Konzentrationen während der 6-monatigen Zugabe von Wasserstoffperoxid im Rahmen der Pilotanwendung, konnte ein alternatives Konzept zum aeroben Abbau der Schadstoffe entwickelt werden. Der Standorteigner befürwortet die räumliche Erweiterung von ENA. Die Projektpartner wurden mit der Planung einer vollautomatisch arbeitenden Demonstrationsanlage und der Ermittlung der Kosten beauftragt.

Geplant wird die Erfassung von ca. 80 % der Schadstofffahne mit Betrieb der Anlage über einen Zeitraum von ca. 2 Jahren. Zielsetzung ist die Minimierung der Schadstofffrachten von PAK und NSO-HET unterhalb dem nach der Verwaltungsvorschrift über Orientierungswerte - Baden-Württemberg - geltenden Emissionsgrenzwert (E_{max}-W) von 0,32 kg/d, eine Abstromsicherung der geplanten Bau- und Dekontaminationsmaßnahmen sowie die Untersuchung des Langzeitverhaltens des GZB-Betriebs. Inwieweit ENA nach Abschluss der Sanierungsmaßnahmen erforderlich ist, bleibt zu klären. Konkrete Konzepte hierzu liegen derzeit nicht vor.

C3.8 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Der am Standort verfolgte ENA-Ansatz konnte über die Kombination der Methoden zur Bestimmung der Schadstofffrachten mittels Immissionspumpversuchen und der Installation von kleinskaligen Rammpegeln zur Überwachung der Wirksamkeit der Maßnahme („Centerline“-Methode), der Steigerung des aeroben biologischen Abbaus von NSO-HET mittels Zugabe von Wasserstoffperoxid und der Methodik zur Auswahl und Umsetzung der effektiven Einmischung von Elektronenakzeptoren (GZB) verwirklicht werden. Das Ziel einer deutlichen und konstanten Reduzierung der Schadstofffrachten konnte im Rahmen der Pilotanwendung am Standort innerhalb von 6 Monaten erreicht werden. Die Schadstoffkonzentrationen im Wirkungsbereich der Pilotanwendung (Fahnenbreite ca. 20 - 30 m) konnten zwischen 55 – 80 % reduziert werden.

Im Rahmen eines Demonstrationsprojektes soll der Wirkungsbereich verdoppelt werden und der offenen Frage des Einflusses der sich in Folge der Sauerstoffzugabe ausbildenden Fe(III)-Zone auf den Schadstoffabbau nachgegangen werden.

Problematisch für den Einsatz des GZB bzw. aller Injektionsmethoden von Wasserstoffperoxid (Sauerstoff) ist der hohe Eisengehalt im Grundwasser. Die einhergehende Verockerung des Filternahbereichs führte zu einem starken Rückgang des infiltrierbaren, mit Wasserstoffperoxid versetzten Grundwassers. Die auf Dauer infiltrierbare Grundwassermenge sank um einen Faktor 5 - 20 ab. Als praktikable Methode zur Steigerung und Auf-

rechterhaltung der erforderlichen Mindestfördermenge (Erfassungsbereich 12 - 15 m) hat sich die Installation bzw. Nutzung von kleinskaligen Infiltrationsbrunnen im unterstromigen Bereich der Zirkulationswalze des GZB erwiesen.

Der Betrieb des Grundwasserzirkulationsbrunnens ist für den untersuchten Bereich des Testfeldes Süd in Folge der unerwartet hohen Eisengehalte im Grundwasser und den hierdurch erforderlichen Wartungsintervallen (2 - 3mal wöchentlich) personal- und kostenintensiv. Die Kosten sind standortspezifisch. Der Kosteneinsatz liegt für den Aufbau und Betrieb der ENA-Anlage einschließlich der Verbrauchskosten um 36.000 EUR jährlich. Mit Kosten im Bereich von 30.000 EUR jährlich für den personellen Aufwand zur Probenahme und die analytische Betreuung der ENA-Maßnahme, Probenahme alle 3 Monate an 17 Überwachungsbrunnen sowie Bestimmung des Status quo an 44 Brunnen, ist zu rechnen. Diese Kosten können im Verlauf einer mehrjährigen Anwendung mit halbjährlicher Beprobung an 2 Kontrollebenen auf ca. 5.000 EUR reduziert werden.

Danksagung

Für die Unterstützung bei der Projektbearbeitung möchten wir uns bei Herrn Matthias Piepenbrink bedanken.

C4 Holzimprägnierwerk Wülknitz (KORA-Projekt 2.5)

C4.1 Ziele des Projektes

Die Zielstellung des Verbundvorhabens „Bewertung und Prognose des natürlichen Abbau- und RückhaltePotenzials mittels prozessbezogener Analytik am Beispiel des teerölkontaminierten Standortes Imprägnierwerk Wülknitz“ (Teilprojekt 1 „Laborarbeiten“, Förderkennzeichen 02WN0364 und Teilprojekt 2 „Feldarbeiten“, Förderkennzeichen 02WN0365) bestand darin, mit Hilfe prozessbezogener Analytik und mit Versuchen auf verschiedenen Skalenebenen sowie mit Hilfe eines begleitenden Monitoringprogramms den Reaktionsraum im Grundwasserleiter zu charakterisieren und im Hinblick auf NA/MNA zu bewerten. Zum einen wurden dazu im Labormaßstab Mikrokosmenexperimente sowie Säulenversuche unter verschiedenen Redoxbedingungen durchgeführt und zum anderen erfolgten die Planung und der Betrieb einer on-site-Säulenanlage zur Charakterisierung des natürlichen Abbaupotenzials. Die Ergebnisse sollten dann auf den Feldmaßstab übertragen werden. Außerdem wurden neben konventionellen Methoden der Grundwasserprobenahme passive Sammelsysteme entwickelt und getestet.

C4.2 Standortbeschreibung

Auf dem Gelände des Imprägnierwerkes Wülknitz wurden seit der Gründerzeit Holzschutzarbeiten für Eisenbahn, Bauwesen, Energieversorgung, Telekommunikation und andere Anwendungen durchgeführt. Als Folge des jahrzehntelangen Einsatzes von Teerölen und Chromsalzen sowie der seinerzeit nicht vorhandenen Abdichtungen zum Untergrund sind erhebliche Mengen der Teeröle der Imprägniermittel in den Grundwasserleiter gelangt. Als Haupteintragsbereiche wurden die zwischenzeitlich zurückgebaute Imprägnierhalle, die Gleiskörper, die Anlagen zum Umschlag und zur Lagerung imprägnierter Hölzer (z.B. ehem. Wägeschuppen) sowie Sickerschächte der Oberflächenentwässerung identifiziert.

Das für diese Branche typische Schadstoffspektrum weist eine Reihe von Gemeinsamkeiten mit den bedeutend intensiver untersuchten Gaswerken und Kokereien auf, da hier die dort hergestellten bzw. angefallenen Stoffe eingesetzt wurden. Sie weisen aber auch eine Reihe von Besonderheiten auf, z.B. die untergeordnete Rolle von BTEX im Schadstoffspektrum.

Bisher erfolgte eine Sanierung der ungesättigten Bodenzone. Die Sekundärquelle mit teilweise residualer Teerölphase, die sich vorrangig aus PAK und NSO-Heterozyklen zusammensetzt, ist im bis zu 30 m mächtigen Grundwasserleiter verblieben.

Der Standort ist seit 1991 nach dem Umweltrahmengesetz der DDR (heute gültig in der Fassung des Hemmnisbeseitigungsgesetzes) freigestellt[1].

C4.3 Historie - Nutzungsphase und Nachsorge

Die Historie des Standortes Wülknitz ist durch den seit 1875 erfolgten Umgang mit Teerölen und Imprägniersalzen geprägt, die in der Vergangenheit zu einem massiven Eintrag dieser Stoffe in den Untergrund führte. Seit 1998 wird die Produktion nach strengen Umweltstandards mit einer modernen Kesseldruckanlage durchgeführt. Des Weiteren

---

[1] Nach Artikel 1 § 4 Abs. 3 des Umweltrahmengesetzes können Investoren für vor dem 01. Juli 1990 auf ihren Grundstücken verursachte Schäden von der Verantwortung freigestellt werden, wenn dies unter Abwägung der Interessen des Eigentümers, des Besitzers oder des Erwerbers, der möglicherweise Geschädigten, der Allgemeinheit und des Umweltschutzes geboten erscheint. Die Altlastenuntersuchungs- und -Sanierungskosten werden teilweise von der öffentlichen Hand übernommen. Die Bundesrepublik Deutschland und die Länder haben zur Finanzierung der Kosten am 01.12.1992 ein Verwaltungsabkommen Altlastenfinanzierung geschlossen.

wurden auch die Holz-Lagerplätze versiegelt, sodass jetzt der Schadstoffeintrag in den Untergrund unterbunden ist. Die Tabelle 34 und Tabelle 35 geben einen Überblick zur Nutzungshistorie sowie zur bisher durchgeführten Altlastenbearbeitung.

Tabelle 34: Angaben zur Nutzungsphase des Holzimprägnierwerks Wülknitz

1875	Gründung eines gewerbetreibenden Unternehmens als Kleinbetrieb der Staatsbahn. Durchführung einfacher Holzschutzmaßnahmen (Imprägnierung von Schwellen im Tauchverfahren).
1924 – 1928	Bau einer Kesseldruckanlage zur Teerölimprägnierung von Eisenbahnschwellen.
1945	Besitzerwechsel durch Enteignung der Kommanditgesellschaft und Teilverstaatlichung
1958	Neubau einer Teerölimprägnieranlage und Öllagerbehälter
1963	Errichtung einer Salzimprägnieranlage
1992	Privatisierung (*management buy-out*)
1997 – 1998	Bau einer modernen Druckkesselanlage

Tabelle 35: Angaben zu Sanierungs- und Nachsorgemaßnahmen des Holzimprägnierwerks Wülknitz

1997 – 2002	Teilsanierung der ungesättigten Zone in mehreren Etappen
2001 – 2002	Abschließende Gefährdungsbewertung Grundwasserpfad (im Rahmen eines öffentlich-rechtlichen Vertrages mit dem Landkreis Riesa-Großenhain und der DB AG)
seit 2003	Referenzstandort im BMBF-Förderschwerpunkt KORA, Erarbeitung einer Langzeitmonitoringstrategie

C4.4 Geologie und Hydrogeologie

Der Standort ist bezüglich seiner hydrogeologischen Verhältnisse typisch für eiszeitlich geprägte Standorte in Nord- und Mitteldeutschland. Die maßgeblichen Grundwasserleiter werden durch quartäre (pleistozäne) Ablagerungen gebildet. Diese weisen am Standort eine Mächtigkeit von ca. 30 m auf und sind durch mehrere Rhythmen glazifluviatiler Sande und Kiese vertreten, die eine relativ hohe Durchlässigkeit aufweisen. Sie werden durch mehrere Grundwasserstauer (Geschiebemergel und glazilimnische Bildungen) unterbrochen. Aufgrund ihrer Genese weisen diese Horizonte eine hohe fazielle Variabilität und gestörte Lagerungsverhältnisse auf, sodass die Zwischenstauer keine Schadstoffbarriere darstellen. Im Liegenden wird der quartäre Grundwasserleiter in einer Teufe von 30 - 35 m durch horizontbeständige tertiäre Tone und Schluffe begrenzt. Tabelle 36 zeigt das hydrogeologische Normalprofil für den Standort und in Abbildung 56 ist ein hydrogeologischer Schnitt durch die Fahnenachse dargestellt. Die Grundwasserfließrichtung wird am Standort durch den Einfluss einer Rinnenstruktur und durch anthropogene Faktoren (Grundwassernutzungen, Flächenversiegelung mit punktueller Versickerung von Niederschlagswasser u. a.) geprägt und weist dementsprechend eine hohe Veränderlichkeit auf. Dies trifft ebenso für die Abstandsgeschwindigkeit zu. Diese bewegt sich zwischen 30 und 300 m/a. Der Grundwasserflurabstand beträgt 2 - 4 m.

Tabelle 36: Hydrogeologisches Normalprofil für den Standort Wülknitz

Stratigraphie (Index)	Modellschicht	Petrographie	k_f [m/s] (Mittel)	Genese, Stratigraphie (Klarname)
fQW	1	Sande, Kiese	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	Fluviatil, Weichsel-Kaltzeit
glQE(2)	2	Ton, Schluff	ca. $1 \cdot 10^{-7}$	Glazilimnisch, Elster-Kaltzeit
gfQE(3)	3	Sande, Kiese	$1{,}21 \cdot 10^{-3}$	Glazifluviatil, Elster-Kaltzeit
gQE	4a	Kies, Geröll	$3{,}20 \cdot 10^{-3}$	Geschiebemergelerosionsreste, Elster-Kaltzeit
gQE	4b	Geschiebemergel	ca. $1 \cdot 10^{-6}$	Elster-Kaltzeit
gfQE(2)	5	Sande, Kiese	$1{,}33 \cdot 10^{-4}$	Glazifluviatil, Elster-Kaltzeit
glQE(1)	6	Ton, Schluff	ca. $1 \cdot 10^{-7}$	Glazilimnisch, Elster-Kaltzeit
gfQE(1)	7	Sande, Kiese	$4{,}26 \cdot 10^{-4}$	Glazifluviatil, Elster-Kaltzeit
Bmi	8	Ton	ca. $1 \cdot 10^{-7}$	Limnisch, Miozän

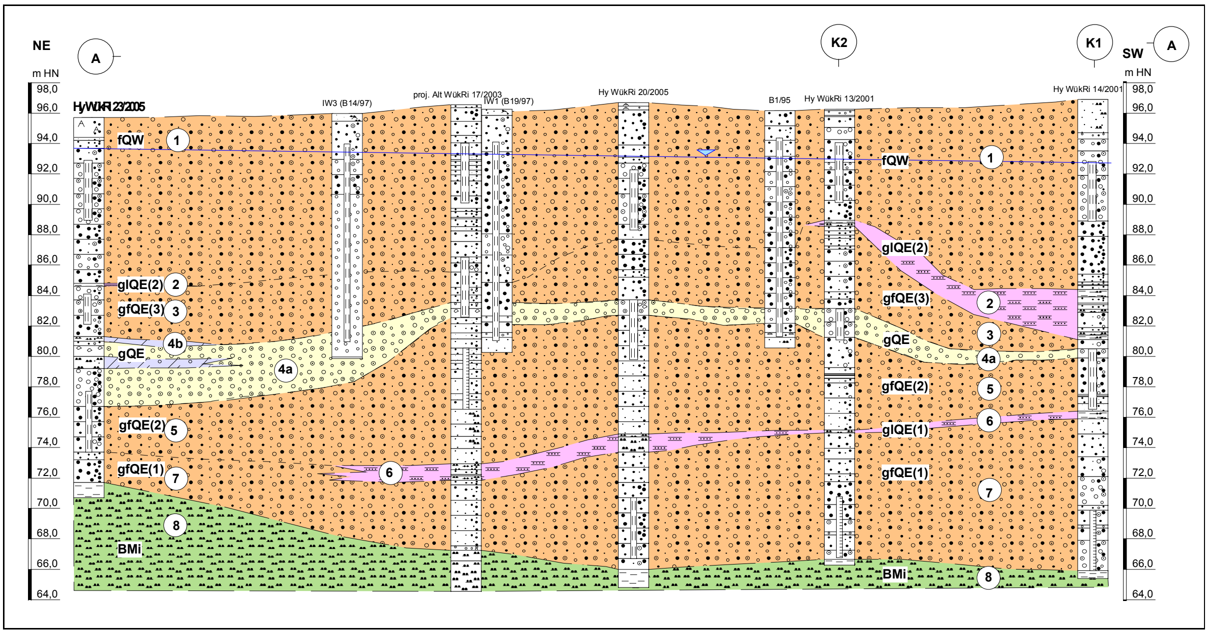


Abbildung 56: Hydrogeologischer Schnitt entlang der Fahnenachse (Legende s. Tabelle 36)

C4.5 Kontamination

Auf der Grundlage der vorhandenen Datenlage, die im wesentlichen auf der Altlastenerkundung und der Sanierung der ungesättigten Zone beruht, muss im Quellbereich von einer kontaminierten Fläche von ca. 3.000 m^2 ausgegangen werden, unter der der Grundwasserleiter weiterhin in seiner gesamten Mächtigkeit (ca. 30 m) mit Teerölkomponenten, die zum Teil in Phase vorliegen, kontaminiert ist. Die ebenfalls am Standort zur Holzimprägnierung angewendeten Chromsalze führten dagegen nur zu einer Verunreinigung der hangenden Bereiche der ungesättigten Zone und sind mit deren Sanierung vollständig entfernt bzw. immobilisiert worden.

Die Verunreinigung umfasst hauptsächlich PAK, NSO-heterozyklische Aromaten und Alkylphenole, wobei im Schadenszentrum Naphthalin, 2-Hydroxychinolin und 2-Hydroxy-4-

methylchinolin in Konzentrationen von bis zu 10 mg/l im Grundwasser nachzuweisen sind, gefolgt von 4-Propylphenol bzw. 4-Isopropylphenol mit 1-3 mg/l, Benzo[b]thiophen (1 mg/l). Monoaromaten spielen hingegen eine relativ untergeordnete Rolle (Σ BTEX < 500 µg/l). Im näheren Abstrom des Kontaminationszentrums nehmen die Schadstoffkonzentrationen (insbesondere die der Azaaromaten) sehr stark ab. An der ursprünglich in einer Entfernung von ca. 300 m auf Basis der PAK nach EPA kartierten Fahnenspitze werden 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzo[b]furan, Indan Benzo[b]thiophen und Acenaphthen jeweils in Konzentrationen zwischen 1 µg/l und 4 µg/l, vereinzelt bis 80 µg/l, nachgewiesen. Die größte Persistenz weist in der Schadstofffahne offensichtlich 2-Methylbenzo[b]furan auf, das hier noch in Konzentrationen von 100 µg/l vorhanden ist, sodass eine Neubewertung der Fahnengeometrie erforderlich ist. Abbildung 57 zeigt die Verteilung ausgewählter Teerölkomponenten in der Schadstofffahne.

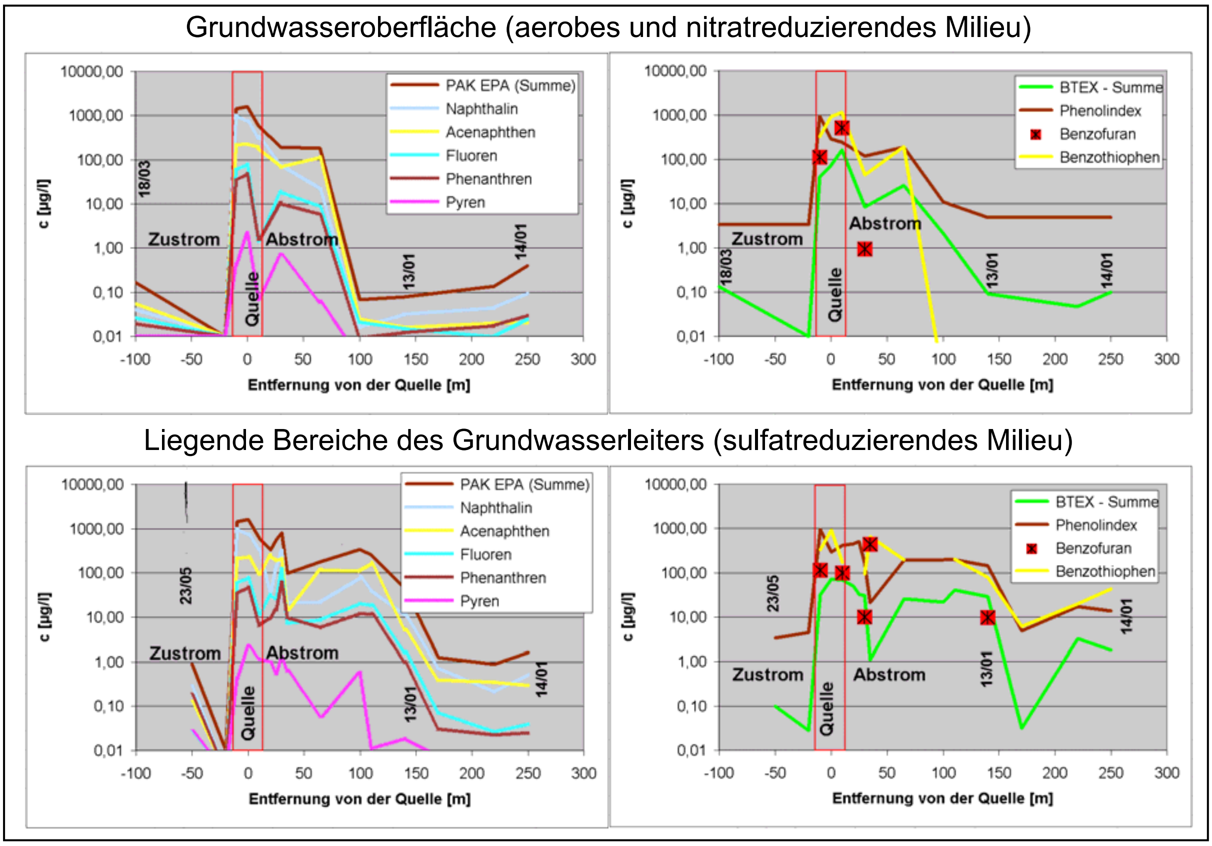


Abbildung 57: Verteilung von Schadstoffen in der Abstromfahne am Standort Wülknitz

Das Angebot an Elektronenakzeptoren ist am Standort in ausreichendem Maße für die vollständige Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe vorhanden. Abbildung 58 zeigt beispielhaft die räumliche Verteilung des maßgeblichen Elektronenakzeptors Sulfat.

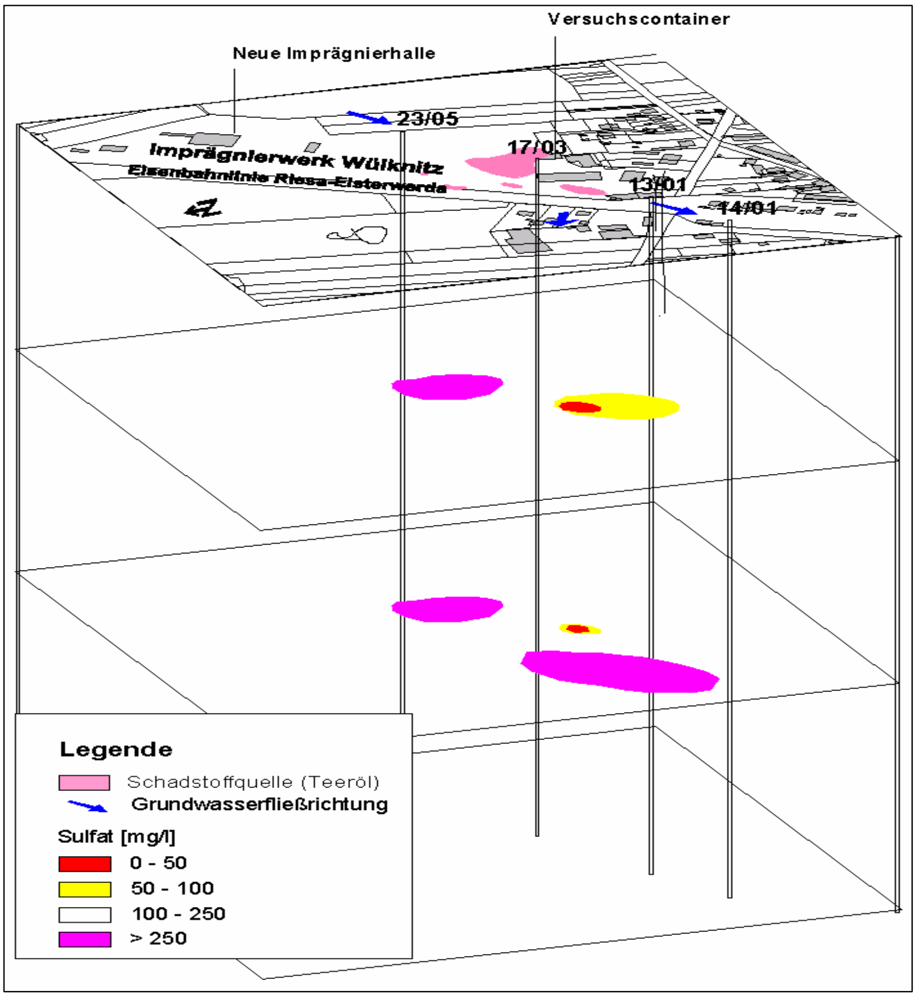


Abbildung 58: Räumliche Verteilung von Sulfat am Standort Imprägnierwerk Wülknitz (Stichtag Juni/2005)

C4.6 Fragestellung und Vorgehensweise

Mit Abschluss der Detailerkundung lagen bereits Indizien vor, dass die in den Untergrund eingetragenen Teerölkomponenten natürlichen Abbauprozessen unterliegen. Die Fragestellung des FuE-Vorhabens bestand nun darin, für den Referenzstandort der Holzimprägnierung die Schadstoffabbauprozesse im Labor- und Feldmaßstab soweit zu charakterisieren und zu verstehen, dass gesicherte Aussagen über die Bedeutung der natürlichen Schadstoffeliminierung und die Ableitung einer Strategie zur Altlastenbehandlung auf Grundlage von MNA möglich werden. Die parallel laufenden Aktivitäten des Verpflichteten zum Altlastenmonitoring wurden in die Untersuchungen integriert und aktiv unterstützt.

Die hierfür angewendeten Methoden waren:

- Ertüchtigung und Betrieb des am Standort vorhandenen Messfeldes, im Verlauf des Vorhabens auch unter dem Gesichtspunkt des im Jahre 2005 veröffentlichten LABO-Positionspapiers
- Aufbau einer Standortdatenbank
- Fortschreibung des konzeptionellen Standortmodells
- Mikrokosmen- (Batch-) Experimente
- Entwicklung, Aufbau und Betrieb einer on-site-Säulenversuchsanlage (s. Abbildung 59) mit Grundwasser vom Standort

- Langzeitsäulenversuch zum Test des Auslaugverhaltens und der Alterung von Teerölen im Grundwasserleiter
- „Upscaling“ der Versuchsergebnisse von Labor und on-site-Säulenversuchsanlage in den Feldmaßstab
- Intensivmonitoring der Zustandsgrößen Grundwasserstand, Temperatur, Protonen-aktivität, Leitfähigkeit, Redoxpotenzial
- Entwicklung und Test von passiven Probenahmesystemen als Instrumentarium zum Langzeitmonitoring
- Erarbeitung von Vorschlägen für ein entscheidungsunterstützendes System zum Lang-zeitmonitoring

Schwerpunktmäßig lag die Zielstellung des Projektes im Prozessverständnis. Mathematische Modelle waren nicht Gegenstand des Forschungsprojektes.



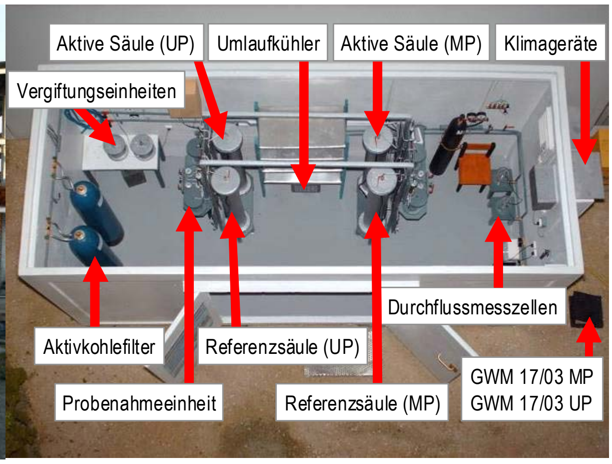


Abbildung 59: Die on-site-Säulenanlage (Standort auf dem Betriebsgelände des Imprägnierwerks Wülknitz -linke Bildhälfte, Draufsicht auf ein Modell im Maßstab ca. 1:10 - rechte Bildhälfte)

C4.7 Ergebnisse

C4.7.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Die Ergebnisse der Labor- und Felduntersuchungen zeigten, dass am Standort Wülknitz tatsächlich Schadstoffminderungs-(NA-)Prozesse ablaufen, die im Wesentlichen auf biologischen Prozessen beruhen.

Abbildung 60 zeigt die ermittelte Verteilung der Schadstoffe und Redoxzonen am Standort Wülknitz im Profil. Als maßgebliche Abbauprozesse konnten in der on-site-Säulen-versuchsanlage und in Mikrokosmen die Eisen- und Sulfatreduktion nachgewiesen werden. Diese Aussage korrespondiert mit den in Abbildung 58 dargestellten Ergebnissen des Monitorings im Feld. Im nördlichen bis nordwestlichen Zustrombereich sowie westlich des Werksgeländes liegen die Sulfatkonzentrationen über den zwischen 100 bis 200 mg/l betragenden Hintergrundwerten, die offensichtlich aus hier vorhandener Lokasche und Bauschuttablagerungen stammen und positiv für NA-Prozesse sind. Im unmittelbaren Abstrom vom Quellbereich ist dagegen eine deutliche „Negativfahne“ mit gegen Null gehenden Sulfatwerten zu verzeichnen, die am stärksten an der Grundwasseroberfläche ausgebildet ist und deren Intensität zum Liegenden abnimmt (s. Abbildung 60).

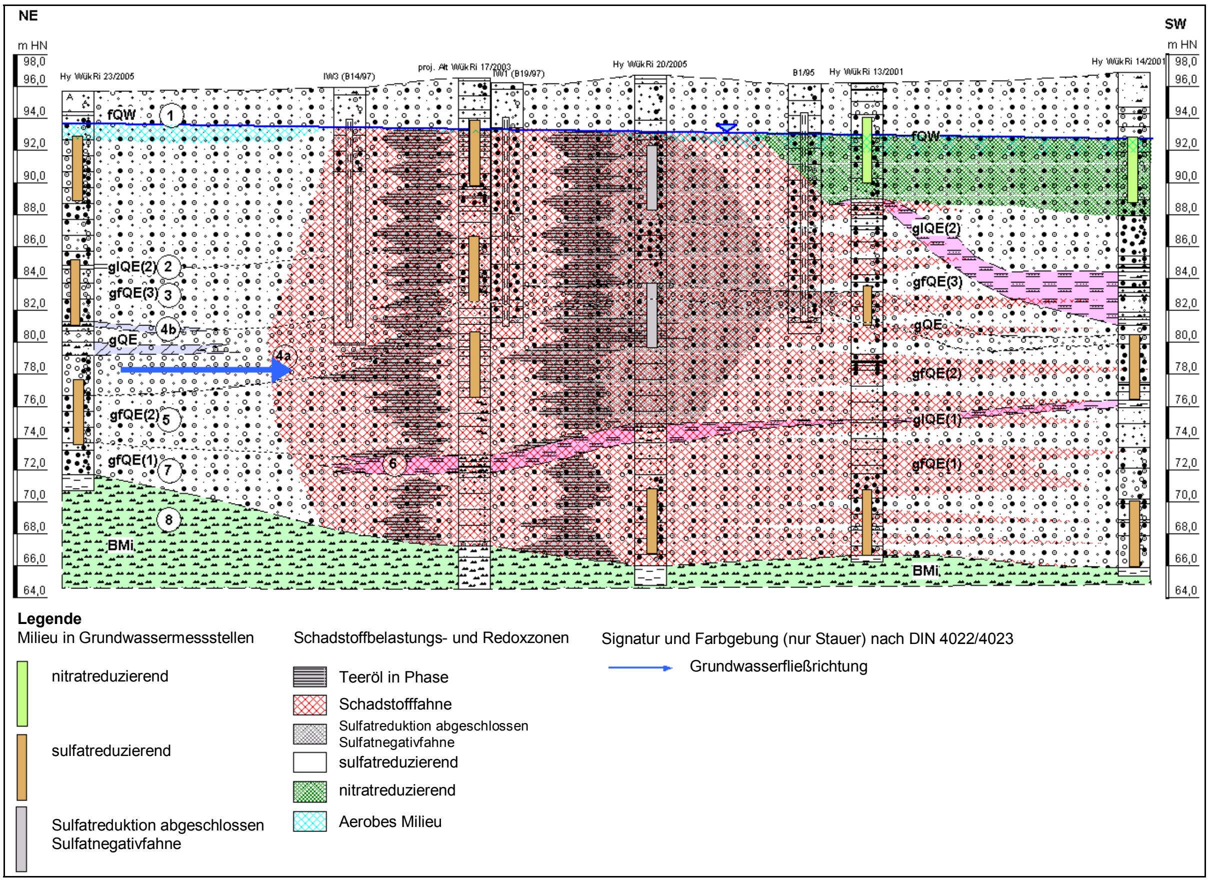


Abbildung 60: Verteilung der Schadstoffe und Redoxzonen am Standort Wülknitz

Mit Hilfe der Mikrokosmenexperimente konnte im Labormaßstab das leistungsfähige intrinsische Abbaupotenzial hinsichtlich der teerölbürtigen Schadstoffe nachgewiesen werden. Unter aerobem Milieu wurden innerhalb von zwei Monaten alle untersuchten Substanzen abgebaut, unabhängig davon, aus welchem Bereich der Schadstofffahne das Grundwasser entnommen wurde. Dies trifft auch auf die Aromaten in der Fahnenspitze zu (Acenaphthen, Benzo[b]thiophen, 2-Methylbenzo[b]furan und Indan). Unter anaeroben Bedingungen waren die Abbauaktivitäten wesentlich geringer. Lediglich in den Mikrokosmen mit Grundwasser vom Fahnenrand wurden fast alle Aromaten innerhalb eines halben Jahres metabolisiert. In den Mikrokosmen mit Grundwasser vom Schadenszentrum erfolgte in zwölf Monaten nur der Abbau von Chinolin, 2-Methylnaphthalin und Naphthalin. Nach zwei Jahren lagen viele Verbindungen, wie z.B. 2-Hydroxychinolin und 1-Hydroxyisochinolin, immer noch in unverändert hohen Konzentrationen vor. Noch niedriger war die Abbauaktivität im direkten Abstrom (200 m vom Schadenszentrum). Hier waren zwar viele Aromaten vom Schadenszentrum nicht mehr nachweisbar, jedoch blieben mit wenigen Ausnahmen die Konzentrationen der nachweisbaren Schadstoffe über zwei Jahre hinweg praktisch unverändert.

In der on-site-Säulenanlage wurden ebenso wie in den Mikrokosmen Naphthalin, 2-Methylnaphthalin und die Zweiring-Azaaromaten innerhalb weniger Tage bis Wochen angegriffen. Erst nach einer Verlängerung der Aufenthaltszeit des Wassers in den Säulen auf bis zu 126 Tage konnte auch ein Abbau von 1-Methylnaphthalin, Fluoren, Carbazol, Benzo[b]thiophen und Dibenzofuran beobachtet werden. Die in der Fahnenspitze nachweisbaren Aromaten Indan, Acenaphthen und 2-Methylbenzo[b]furan blieben innerhalb der Versuchslaufzeit persistent. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen im Feld weitestgehend überein. Tabelle 37 zeigt den summarischen Vergleich zwischen dem im Labor und im Feld ermittelten Migrationsverhalten der in Wülknitz beobachteten Schadstoffe und die Abbaubarkeit der einzelnen Substanzen in den Mikrokosmen und in der on-site-Säulenanlage.

Tabelle 37: Zusammenfassung der Ergebnisse zu den im Labor und Feld untersuchten Stoffen

Aromat	max. Anteil im Teeröl [%]	Ausbreitung im GW [m]	Halbwertszeiten [1]		
			On-site-Säulen-anlage	Mikro-kosmen (aerob)	Mikro-kosmen (anaerob [2])
BTEX	<1	300	--	++	--[Q] / +[F] / --[A]
Alkylphenole	10	>300	nb	nb	nb
Indan	nb	>300	--	++	--[Q] / +[F] / --[A]
1-Indanon	nb	150	nn	nb	--[Q] / +[F]
Inden	1	150	nn	nb	--[Q] / +[F]
Naphthalin	13	>300	++	++	-[Q] / +[F] / --[A]
1-Methylnaphthalin	0,5	>300	+	++	--[Q] / +[F] / -[A]
2-Methylnaphthalin	0,5	300	++	++	-[Q] / +[F]
1,3-Dimethylnaphthalin	nb	250	nn	nb	--[Q] / +[F] / --[A]
Acenaphthen	4	>300	--	++	--[Q] / +[F] / --[A]
Fluoren	5	300	+	++	-[Q] / +[F] / -[A]
Phenanthren	11	300	--	++	-[Q] / +[F] / -[A]
Anthracen	1,5	250	-[MP]/--[UP]	++	--[Q] / +[F] / --[A]
Fluoranthen	4	200	--	+	--[Q] / o[F] / --[A]
Pyren	4	150	--	+	--[Q] / -[F] / --[A]
Chinolin	0,3	50	nn	nb	++[Q] / +[F]
2-Hydroxychinolin	0,03	150	++	nb	--[Q] / +[F]
2-Hydroxy-4-methylchinolin	nb	200	nn	nb	nb
Isochinolin	0,2	50	nn	nb	-[Q] / nb[F,A]
1-Hydroxyisochinolin	0,04	200	++	nb	--[Q] / o[F]
Carbazol	1,5	250	o	nb	-[Q] / +[F] / -[A]
Benzo[b]thiophen	0,3	>300	-	+	--[Q] / +[F] / --[A]
3-Methylbenzothiophen	nb	nb	--	nb	nb
Benzo[b]furan	0,5	200	nn	nb	--[Q] / ?[F]
2-Methylbenzo[b]furan	nb	>300	-[MP]/--[UP]	+	--[Q] / nb[F,A]
2,3-Dimethylbenzofuran	nb	nb	--	nb	nb
Dibenzofuran	1	250	-[MP]/+[UP]	nb	-[Q] / +[F] / o[A]

1 Halbwertszeiten: ++ 0-50 d; + 51-150 d; o 151-350 d; - 350-500 d ;-- >500 d
2 Fe(III)- und Sulfatreduktion Q Quelle
F Flanke A direkter Abstrom, 200 m
MP GWM 17/03 Mittelpegel UP GWM 17/03 Unterpegel
nb nicht bestimmt nn nicht nachweisbar

Die Emission von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus einer Teerölquelle ist aufgrund der relativ niedrigen Wasserlöslichkeiten der einzelnen Bestandteile ein sehr lang anhaltender Prozess. Aufgrund vieler Einflussfaktoren kann die zukünftige Schadstofffahnenausdehnung aus den erhobenen Daten vom Ist-Zustand nur mit sehr großen Unsicherheiten abgeschätzt werden. Beispielsweise gibt es zurzeit nur wenig Erfahrung, inwieweit die Alterung der Teerölquelle zu einer Minderung der Schadstofffreisetzung führt und ob dieser Effekt auch Einflüsse auf die Abbauleistung hinsichtlich der Teerölinhaltsstoffe zur Folge haben kann. Im Labor wurde daher mit Hilfe von Säulenversuchen die Teerölelution mit und ohne mikrobiologische Aktivität im Zeitraffer beobachtet.

Die Experimente zeigten, dass vor allem die BTEX-Aromaten, die niedermolekularen Aza-aromaten und die Hydroxy-PAK binnen kürzester Zeit ausgetragen werden. Die Anwesenheit derartiger Verbindungen im Grundwasserleiter indizieren demnach, dass der jeweilige Schadensfall noch sehr frisch ist, so auch der im Wülknitzer Grundwasserleiter. Der Austrag der leichter löslichen Teerölkomponenten hatte auch Einfluss auf die homozyklischen PAK, deren Auswaschung sich, vermutlich durch verminderte Lösungsvermittlung, verringerte. Nach der Elution der niedermolekularen Aromaten machte sich eine Zeit lang die Alterung der Teerölphase durch starke Konzentrationsschwankungen der EPA-PAK im Eluat bemerkbar, da sich offenbar die Grenzschichten der Quelle zunehmend verhärteten und infolge des Wasserdrucks in unregelmäßigen Intervallen öffneten. Im Anschluss an diese Periode sank die Naphthalinemission bis zur Nachweisgrenze, was den co-metabolischen Abbau von Acenaphthen allerdings nur kurzzeitig beeinträchtigte (Selifonov et al., 1998). Die Konzentrationen der anderen Dreiring-PAK stabilisierten sich auf einem etwas höheren Niveau als zu Versuchsbeginn, jedoch verdoppelten sich die Emissionen der Vierring-PAK innerhalb eines Jahres. Dies ist vor allem auf den relativ steigenden Anteil dieser schlechter wasserlöslichen Aromaten in der Quelle zurückzuführen. Nach zwei Jahren Versuchslaufzeit, bei 1200-fachem Austausch des Porenvolumens war allerdings der summarische Austrag der PAK leicht rückläufig.

Im Gegensatz zu den Säulenversuchen ist im Feld zu erwarten, dass die sich im Untergrund verhärtenden Grenzschichten der Teerölphasenkörper („Blobs“) nicht in gleichem Maße hydraulisch belastet werden. Somit könnte der weitere Austrag von löslichen Komponenten aus deren Innerem stärker gehemmt werden, als es im Experiment geschah. Selbst eine weitestgehende Immobilisierung der verbliebenen Schadstoffe ist nicht auszuschließen. Nach der Analyse der Säulensedimente zeigte sich zudem, dass die Mikrobiologie die Alterung der Teerölphase ganz erheblich beschleunigt. So waren die PAK-Konzentrationen im Quellbereich der biologisch aktiven Säule 50 % höher als im Quellbereich der biologisch inaktiven Säule. Inwieweit der Austrag der Stoffe durch anthropogene Eingriffe, wie z.B. durch Vibrationen bei Bautätigkeit, Erhöhung des Verkehrsaufkommens oder bei steigenden hydraulischen Gradienten wieder intensiviert werden kann, ist zurzeit nicht quantifizierbar. Mit Sicherheit muss man aber in Anbetracht der Säulenexperimente davon ausgehen, dass die Emission von PAK aus einer Teerölquelle in Abhängigkeit von Masse und Verteilung erheblich länger als 30 Jahre andauern wird.

C4.7.2 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA am Untersuchungsstandort

MNA wird am Standort Imprägnierwerk Wülknitz durch die zuständigen Fach- und Vollzugsbehörden (Landratsamt Riesa-Großenhain, Regierungspräsidium Dresden) als mögliche Handlungsoption angesehen. Aus diesem Grunde wurden mit Beginn der Projektlaufzeit die Monitoringprogramme des Verpflichteten mit dem vorliegenden Projekt harmonisiert, abgestimmt eine Messnetzerweiterung vorgenommen und ein uneingeschränkter Datenaustausch eingeleitet.

Die am Standort denkbaren aktiven Handlungsoptionen

- pump-and-treat Maßnahme,
- Reinigungswände und
- Bodenaustausch/Bodenwäsche

werden derzeit am Standort aufgrund geringer Erfolgsaussichten, hoher Kosten, starker Behinderung der Produktion während der Durchführung und des nach Durchführung der aktiven Maßnahmen ohnehin erforderlichen Monitorings zur Erfolgskontrolle mit ähnlichen Aufwendungen und Laufzeiten wie für MNA von den Projektbeteiligten für wenig perspektivisch befunden.

C4.8 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Aus den am Standort gewonnenen Erkenntnissen werden folgende Schlussfolgerungen und Empfehlungen für die Entwicklung von MNA-Konzepten an teerölkontaminierten Standorten abgeleitet:

- Im Gegensatz zum „gewöhnlichen Altlastenmonitoring“ muss NA-bezogenes Monitoring nicht nur die räumliche und zeitliche Verteilung der Schadstoffe an sich beschreiben, sondern zum Prozessverständnis und zum belastbaren Beweis für die tatsächliche Schadstoffminderung führen. Dies bedeutet, dass das Analytikprogramm für NA-bezogenes Monitoring auch das geochemische und biologische Umfeld (mindestens die Ionenbilanz und Elektronenakzeptoren) zum Inhalt haben muss.
- Das Migrationsverhalten der Teeröle als DNAPL und die nachgewiesene, zum Liegenden abnehmende Abbauleistung gebieten, dass das Monitoring die gesamte Grundwasserleitermächtigkeit mit teufenorientierten Messstellen umfassen muss. Schadstoffkartierungen mit „Direct-Push“ müssen ebenfalls den Grundwasserleiter in seiner gesamten Mächtigkeit untersuchen - eine Beschränkung auf die Grundwasseroberfläche oder auf die hangenden Intervalle führt zu einer Unterbewertung der Fahne.
- Für den Standort Imprägnierwerk Wülknitz werden, ausgehend von den Forschungs- und Monitoringergebnissen, sowie den Empfehlungen des KORA-Projektes 2.1 folgende Leitsubstanzen empfohlen:

PAK	NSO-HET und andere
Naphthalin	Benzo[b]thiophen
1-Methylnaphthalin	Dibenzo[b]furan
2-Methylnaphthalin	3-Methylbenzo[b]thiophen
Acenaphthen	2-Methylbenzo[b]furan
Fluoren	Benzo[b]thiophen
Phenanthren Pyren	Phenol und Alkylphenole (v.a. 4-Propylphenol, 4-Isopropylphenol)
	Indan
	Inden

- Teerölkontaminierte Standorte weisen einen hohen Kontrast zwischen den Schadstoffkonzentrationen im Bereich der Quelle und der Fahne sowie relativ kurze Fahnenlängen auf. Dies stellt hohe Anforderungen an die Organisation von Probenahme und Analytik, um Kreuzkontaminationen von Grundwasserproben zu verhindern.

- Die experimentellen Untersuchungen haben bestätigt, dass an teerölkontaminierten Standorten mit einem sehr langfristigen Schadstoffaustrag zu rechnen ist (> 30 Jahre). Die Monitoringprogramme sowie die auf MNA bezogenen rechtlichen, verwaltungstechnischen und finanziellen Abläufe müssen diesem langen Zeitraum Rechnung tragen. Soll an Altlastenfreistellungsverfahren unterliegenden teerölkontaminierten Standorten ein MNA-Konzept implementiert werden, müssen entsprechende Verwaltungsakte vorliegen.
- In das Monitoringprogramm müssen auch Indikatoren für Veränderungen der Abbaubedingungen einbezogen werden.
- Das standortbezogene Altlastenmonitoring muss in regelmäßigen Zeitintervallen die Stofffrachtbilanzierung in den zwei Kontrollebenen beinhalten. Das Monitoring ist zu intensivieren, wenn
  - hydrogeochemische Indikatoren verschlechterte Abbaubedingungen/Abbauleistungen anzeigen,
  - veränderte geohydraulische Randbedingungen (z.B. Wasserentnahme aus Brunnen, Versiegelung von Flächen) vorliegen oder
  - andere die Elution von in Phase immobilisierten (asphaltierten) PAK begünstigende anthropogene Eingriffe vorgenommen werden (z.B. Vibration bei Bautätigkeit, geänderte Verkehrsführung). Aus diesem Grunde sollte verwaltungstechnisch geregelt werden, dass teerölkontaminierte Standorte mit implementierten MNA-Konzepten einer besonderen Aufsicht durch die zuständigen Behörden unterliegen (z.B. Information über jeden Bauantrag, verkehrstechnische Maßnahmen usw.).
- Da derzeit wenige Felddaten zur Bestimmung der Biodegradationsraten bekannt sind, sollten diese grundsätzlich experimentell ermittelt werden. Über deren Art und Umfang sollte in Abhängigkeit von der Gefahrensituation entschieden werden. Es sollten zumindest Batch-Versuche, bei größerem Gefährdungspotenzial und/oder umfangreichem Schadstoffinventar optional on-site-Säulenversuche durchgeführt werden.
- Die festgestellten deutlich besseren Abbauleistungen im Bereich der Grundwasseroberfläche haben gezeigt, dass die derzeitige Genehmigungspraxis, die die Versickerung von Niederschlagswasser auf Altlastverdachtsflächen generell ausschließt, dahingehend überarbeitet werden sollte, dass diese nach Einzelfallprüfung zulässig ist bzw. angeordnet werden kann. Der mit der Versickerung von Niederschlagswasser verbundene Eintrag von sauerstoffhaltigem Wasser unterstützt NA-Prozesse. Besonders förderlich für die Intensivierung von NA-Prozessen ist die Versickerung über Böden und Ablagerungen mit hohem Sulfatgehalt (z.B. Bauschuttablagerungen).
- Die am Standort Imprägnierwerk Wülknitz gesammelten Erfahrungen haben gezeigt, dass für die Implementierung von MNA-Konzepten ein Zeitraum von ca. 5 Jahren für die systematische Grundlagenermittlung zu den hydrogeologischen, biologischen, hydrogeochemischen u.a. Standortbedingungen erforderlich ist, die zum konzeptionellen Standort- und Prozessmodell führen muss. Ohne diese ist MNA, z.B. bei „eiligen" Bauanträgen, nicht durchführbar.

C4.9 Kosten

Die bisherigen Kosten bis zur Detailerkundung nahmen einen Umfang von ca. 400 000 € ein. Nach Abschluss der Detailerkundung wurden parallel zum KORA-Förderprojekt ca. 13 000 € pro Jahr für Altlastenmonitoring aufgewendet.

Für die Implementierung des MNA-Konzeptes wird noch ein Aufwand von ca. 300.000 € erforderlich werden. Den überwiegenden Anteil dieser Kosten nimmt die Erweiterung des Messnetzes zur Präzisierung der Fahnengeometrie ein, die sich unter den gegebenen geologischen Verhältnissen kompliziert gestaltet. Wenn dies abgeschlossen ist, werden für MNA jährliche Aufwendungen von ca. 5.000-10.000 € erforderlich. Zusätzlich ist in der

Budgetierung eine Risikovorsorge für Handlungsbedarf zur Gefahrenabwehr notwendig, der auf Grund bisher nicht bekannter Faktoren während der Durchführung des MNA-Konzeptes möglicherweise entstehen kann. Dieser kann aber derzeit nicht monetär bewertet werden, da hierfür eine sehr komplexe fachtechnische und versicherungsmathematische Analyse erforderlich ist.

Wenn alternativ zu MNA die Beseitigung der nach der im Jahre 1999 durchgeführten Sanierung der ungesättigten Zone verbliebenen Quellbereiche vorgenommen würde, wären hierfür − grob geschätzt − Aufwendungen in Höhe von ca. 50 Mio. € erforderlich. Bei einer angenommenen Verzinsung von 5 % würde dies jährliche Kosten von ca. 2,5 Mio. € für Kapitaldienst zusätzlich zum Monitoring verursachen.

Teil D: Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Teil D: Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes KORA (Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden) wurden im Themenverbund (TV 2) die teerölbelasteten Standorte, wie z.B. ehem. Gaswerke, Kokereien und Holzimprägnierwerke, untersucht. Ziel war es, einen Leitfaden zu erarbeiten, der die wesentlichen Aspekte zum Nachweis und zur Bewertung der natürlichen Selbstreinigungsprozesse (Natural Attenuation, NA) für die für diese Branche typischen Kontaminationen im Hinblick auf das Gefährdungspotenzial und die Sanierungsnotwendigkeit dieser Standorte zusammenfassend darstellt.

Parallel zur Erstellung dieses Leitfadens sind im Förderschwerpunkt KORA weitere Produkte entstanden. Dies sind insbesondere die Handlungsempfehlungen (HE) sowie weitere branchen- bzw. stoffbezogene Leitfäden (TV 1 und TV 3 - TV 6). Die Handlungsempfehlungen zeigen den rechtlichen bzw. verwaltungsrechtlichen Rahmen auf und geben einen allgemeinen Überblick zum Umgang mit natürlichen Selbstreinigungsprozessen bei der Anwendung des Positionspapiers der Länderarbeitsgemeinschaft Boden, das im Jahre 2005 veröffentlicht wurde (LABO, 2005).

Der vorliegende Leitfaden soll als Hilfestellung bei der Erstellung von MNA-Konzepten an teerölkontaminierten Standorten dienen, darf aber nicht als starres Regelwerk verstanden werden. Er steht Fach- und Vollzugsbehörden sowie Ingenieurbüros zur Verfügung.

Der Leitfaden gliedert sich wie folgt:

- Im **Teil A** wurden zunächst die Grundlagen zur genannten Branche mit der typischen Schadstoffcharakteristik und zu den relevanten Schadstoffminderungsprozessen zusammenfassend dargestellt.
- **Teil B** beinhaltet die Empfehlungen zur Einzelfallbearbeitung von Teerölschadensfällen mit einer Auswahl an Methoden, die im Rahmen der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten (F&E) im TV 2 oder auch in den anderen TVs in BMBF-Förderschwerpunkt KORA zur Anwendung kamen. Diese werden ergänzt durch weitere Methoden aus der Fachliteratur. Die vorliegende Übersicht ist fortschreibbar.
- Im **Teil C** werden die vier Referenzstandorte des TV 2 mit den jeweiligen Forschungsergebnissen zur Untersuchung und Bewertung der natürlichen Selbstreinigungsprozesse eingehend vorgestellt.
- Der Anhang (**Teil E**) enthält ausführliche Darstellungen, z.B. zum mikrobiologischen Abbau der Teerölinhaltstoffe sowie zu verschiedene Methoden zum Nachweis der NA-Prozesse.

Die gewonnenen Erkenntnisse aus den Standort- und Begleitprojekten zeigen das an teerölkontaminierten Standorten vorhandene Potenzial zum natürlichen Rückhalt und Abbau auf. Das derzeitige Wissen ist ausreichend, um Entscheidungen zur Wirksamkeit der Prozesse und damit zur sicheren Implementierung von MNA-Konzepten zu treffen.

Eine besondere Herausforderung bei der Altlastenbearbeitung ehemaliger Gaswerke, Kokereien und Holzimprägnierwerke stellt die stoffliche Zusammensetzung der Teeröle dar. Es handelt sich hier um ein Vielstoffgemisch, das in seiner gesamten Komplexizität kaum erfassbar ist. Die Arbeiten im TV 2 haben gezeigt, dass es notwendig ist, über die bisher standardmäßig untersuchten Verbindungen (EPA-PAK, BTEX; Phenole) hinaus weitere Stoffe mit in die Bewertung einzubeziehen. Aufgrund ihres Verhaltens und ihrer toxikologischen Eigenschaften ist die Berücksichtigung der stickstoff-, schwefel- und sauerstoffsubstituierten Heterozyklen (NSO-heterozyklische Kohlenwasserstoffe, NSO-HET)

generell bei der Gefährdungsabschätzung von Verdachtsflächen und bei der Bewertung des natürlichen Selbstreinigungspotenzials im Besonderen erforderlich. Diese Verbindungen weisen im Allgemeinen eine höhere Wasserlöslichkeit als homologe PAK auf und sind, so weit bereits Daten vorliegen, in geringen Konzentrationen toxisch. An allen TV 2-Referenstandorten konnten diese Verbindungen nachgewiesen werden und einige Vertreter fanden sich auch an vorderster Front in den Schadstofffahnen. Dies deutet darauf hin, dass insbesondere einige Verbindungen sowohl sehr mobil sind als auch eine geringe mikrobiologische Abbaubarkeit aufweisen, zwei Eigenschaften, die bei der Bewertung besonders berücksichtigt werden müssen.

Ein wesentlicher Arbeitsschwerpunkt lag im TV 2 auf der Untersuchung des mikrobiologischen Abbaus der Teerölinhaltsstoffe als der wesentliche NA-Prozess. Dies war erforderlich, da für die PAK, aber insbesondere für die NSO-HET, noch große Kenntnislücken zum Abbau unter den unterschiedlichen Milieubedingungen vorlagen. Im Gegensatz zu einer Vielzahl der in der Fachliteratur verfügbaren Studien, bei denen mit Einzelverbindungen und/oder mit bakteriellen Reinkulturen gearbeitet wurde, lag daher hier der Focus auf Versuchsbedingungen, die den realen Verhältnissen im Untergrund möglichst nahe kamen.

Bei den Abbauvorgängen haben das Redoxmilieu und damit verbunden die zur Verfügung stehenden Elektronenakzeptoren einen entscheidenden Einfluss. Ähnlich wie bei anderen Verbindungen (z.B. BTEX) auch, geht die Abbaubarkeit, aber auch die Abbaugeschwindigkeit bei reduzierenden Bedingungen deutlich zurück. Ein weiterer Faktor stellen die Substituenten am aromatischen Ringsystem dar. Je höher methyliert das System ist, desto niedriger ist das Abbaupotenzial. Auch die Position und die Art des Substituenten entscheiden über die Effektivität der mikrobiologischen Prozesse. Die Auswertung der vorliegenden wissenschaftlichen Erkenntnisse zum mikrobiellen Abbau zeigt, dass auch heute noch für eine Reihe von Verbindungen die Abbaubarkeit unter in-situ Bedingungen nicht endgültig geklärt ist und hier noch ein erheblicher Forschungsbedarf besteht.

Da ein analytisch-chemischer Nachweis aller Teerölinhaltsstoffe praktisch nicht möglich ist, wurde innerhalb des Projektzeitraumes für die NSO-HET − ähnlich wie bei den EPA-PAK − eine Prioritätenliste erstellt. Diese beinhaltet 20 Substanzen bzw. Substanzgruppen. Die Zusammenstellung beruht auf den Untersuchungsergebnissen aus den Projekten im TV 2 sowie auf einer Literaturauswertung. Berücksichtigt wurden die Daten zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften und zur Toxizität der Einzelverbindungen sowie zum Nachweis und zur Verteilung der Substanzen an den Referenzstandorten. Insgesamt liegen noch relativ wenige Erfahrungen mit dieser Stoffgruppe, den typischen Hauptvertretern und deren Isomeren vor. Demzufolge darf in der Anwendung der Prioritätenliste eine standortspezifische Modifikation keineswegs ausgeschlossen werden. Arbeitsanleitungen zum chemisch-analytischen Nachweis der NSO-HET finden sich im Teil E dieses Leitfadens.

Ein direkter Nachweis des in-situ Abbaus der Teerölinhaltsstoffe ist bisher nur in einigen Fällen möglich. Methoden wie die $^{13}C/^{12}C$-Isotopenfraktionierung liefern Daten für einige Verbindungen. Auch der Nachweis von Abbauprodukten stellt ebenfalls eine Möglichkeit für den Nachweis von Abbauprozessen dar. In vielen Fällen wird aber die Beweisführung weiterhin auf der Grundlage indirekter Verfahren beruhen. Diese beinhalten das klassische Grundwassermonitoring, das die NA-relevanten Parameter berücksichtigen muss. Standortspezifische Laboruntersuchungen zur Bestimmung des autochthonen Abbaupotenzials haben sich im Hinblick auf die Komplexizität des Schadstoffgemisches als wertvolle Ergänzung zu den Felduntersuchungen erwiesen und sind daher unbedingt zu empfehlen.

Die Untersuchungen der Fahne und deren Verhalten ist die eigentliche Basis des standortspezifischen Nachweises von NA-Prozessen im Aquifer. Die Erfassung der horizontalen und vertikalen Schadstoffverteilung ist die Voraussetzung für eine solide Bewertung des Prozessgeschehens. Daher wurde in diesem Leitfaden besonderer Wert auf

die Auslegung des Messnetzes im Grundwasserleiter gelegt. Die Befunde aus diesen Messnetzuntersuchungen ermöglichen die Bilanzierung von Schadstofffrachten im Aquifer und lassen damit Rückschlüsse auf die Wirksamkeit der NA-Prozesse zu. Um die Bilanzierung aktuell und raumbezogen zu bestätigen, sind mindestens zwei lotrecht zur Grundwasserfließrichtung angeordnete Kontrollebenen unter Berücksichtigung der hydrodynamischen Bedingungen erforderlich. Einzelne losgelöste Grundwassermessstellen mögen für ein allgemeines Monitoring sinnvoll sein. Sie sind aber auf keinen Fall als Anzeigeinstrumentarium für NA-Prozesse allein nutzbar.

Zur Bestimmung von Schadstofffrachten liegen bereits umfangreiche Erfahrungen mit Immissionspumpversuchen vor. Weitere Methoden, die auf Punktmessungen oder der Kombination mit zeitintegrierten Methoden (Passivsammler) an Kontrollebenen beruhen, wurden an den Standorten erfolgreich getestet und verglichen.

Für viele PAK laufen die in-situ Prozesse sehr langsam ab. Dies betrifft sowohl den Transport als auch den mikrobiologischen Abbau der Schadstoffe. Somit sind wesentliche Änderungen im Bezug auf z.B. Fahnenentwicklung nur über lange Zeiträume zu erwarten. Veränderungen in der Fahnenausdehnung anderer teerölbürtiger Verbindungen (BTEX, NSO-HET) sind allerdings in kürzerer Zeit möglich. Dies triff z.B. für Kokereien zu und wurde an den Referenzstanorten Castrop-Rauxel und Düsseldorf auch bewiesen. Zu diesem Zweck sind dann auch computergestützte Modelle einsetzbar, die zur Prognose des zukünftigen Prozessgeschehens herangezogen werden können. Hier sei auf die Arbeiten des TV 7 hingewiesen, die sich als Zusammenfassung in den Handlungsempfehlungen sowie in der Synopse wieder finden.

Für die Beurteilung des Erfolges der erwünschten Wirksamkeit von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen sind die Kriterien festzulegen, die in diesem Leitfaden benannt sind. Eine standortbedingte Ergänzung des Untersuchungsumfangs ist aber nicht ausgeschlossen.

Mit der Darstellung der Ergebnisse der vier Referenzstandorte werden in diesem Leitfaden Untersuchungsstrategien sowie Methoden „der guten fachlichen Praxis“ vorgestellt, die sich dort bewährt haben und zur Implementierung von MNA-Konzepten ihre Anwendung in der Praxis der Altlastenbearbeitung finden werden.

Die vollständige Entfernung aller teerölhaltigen Schadstoffquellen im Untergrund ist technisch und finanziell prinzipiell nicht leistbar. Die Restbelastung wird auch bei Nachweis von NA-Prozessen noch lange Zeit bestehen bleiben. Daher steht die Fahnenentwicklung im Vordergrund der Betrachtung und das sachgerechte Monitoring ist die Basis der Gefährdungsabschätzung für den Grundwasserleiter. Die Akzeptanz der punktuellen Langzeitbelastung durch die Behörde kann durch ein standortgerechtes MNA-Konzept erwirkt werden, dass auf der Basis des in-situ Prozessverständnisses erarbeitet wurde. Der Leitfaden liefert dazu die Instrumentarien.

Literatur

KORA-Produkte

Michels J., Stuhrmann M., Frey C., Koschitzky H.-P. (Hrsg.) (2008): Handlungsempfehlungen mit Methodensammlung, Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten. VEGAS, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, DECHEMA e.V. Frankfurt, www.natural-attenuation.de, ISBN-13 978-3-89746-092-0

Wabbels, D., Teutsch G. (2008): Leitfaden Natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei mineralölkontaminierten Standorten. KORA Themenverbund 1: Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöl, MTBE. ZAG Universität Tübingen, ISBN-13 978-3-89746-093-9.

Werner, P., Börke, P., Hüsers, N. (2008): Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölaltlasten, im BMBF-Förderschwerpunkt KORA. Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, TU Dresden, Band 58 ISBN 978-3-934253-50-6.

Grandel, S., Dahmke, A. (2008): Leitfaden - Natürliche Schadstoffminderung bei LCKW-kontaminierten Standorten. KORA Themenverbund 3: Chemische Industrie, Metallverarbeitung. Institut für Geowissenschaften, CAU Kiel. ISBN 978-3-00-026094-0.

DGFZ (Hrsg.) (2008): KORA- Leitfaden "Umgang mit abfallablagerungsverursachten Gewässerschäden und Gefahrensituationen unter Berücksichtigung der Wirkungen natürlicher Rückhalte- und Abbau- Prozesse" (KORA-TV4 "Deponien, Altablagerungen"), Gemeinsame Mitteilungen des Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. und seiner Partner, Heft 04/2008, www.dgfz.de/publikationen, ISSN 1611-5627.

Joos, A., Knackmuss, H. J. & Spyra, W. (2008). Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei sprengstofftypischen Verbindungen. BMBF-Förderschwerpunkt KORA, Themenverbund 5 Rüstungsaltlasten. IABG mbH (Hrsg.), Berlin, ISBN 978-3-00-025181-8.

Hoth, N., Rammlmair, D., Gerth. J. & Häfner, F. (2008): Leitfaden Natürliche Schadstoffminderungsprozesse an großräumigen Bergbaukippen/-halden und Flussauensedimenten. Empfehlungen zur Untersuchung und Bewertung der natürlichen Quelltermminimierung. KORA Themenverbund 6: Bergbau und Sedimente. Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau, TU Bergakademie Freiberg. ISBN-13 978-3-89746-098-X.

DGFZ (Hrsg.) (2008): KORA- Synopse "Systemanalyse, Modellierung und Prognose der Wirkungen natürlicher Schadstoffminderungsprozesse - eine rezente Synopse" (KORA-TV7 "Modellierung, Prognose"), Gemeinsame Mitteilungen des Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. und seiner Partner, Heft 05/2008, www.dgfz.de/publikationen, ISSN 1611-5627.

Weitere im Text zitierte Literatur

AFCEE (2006): Monitoring and Remediation Optimization System (MAROS). Version 2.2, User's Manual: Air Force Center for Environmental Excellence, San Antonio, Texas

Allen-King, R. M., Grathwohl, P., Ball, W. P. (2002): New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. Advances in Water Resources 25: 985-1016

Alshafie, M., Ghoshal, S. (2003): Naphthalene Biodegradation from Non-Aqueous-Phase Liquids in Batch and Column Systems: Comparison of Biokinetic Rate Coefficients. Biotechnol. Prog. 19: 844-852.

Annable, M. D., Brusseau, M. (2005): DNAPL Source-Zone Expert Panel Workshop 24.-25. February 2005, University of Arizona, Tucson, Arizona

Annweiler E., Michaelis, W., Meckenstock, R. U. (2001): Anaerobic co metabolic conversion of Benzothiophen by a sulfate-reducing enrichment culture and in a tar-oil-contaminated aquifer. Appl. Environ. Microbiol. 67: 5077-5083

Literatur

ATSDR (2002): Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological profile for wood creosote, coal tar creosote, coal tar, coal tar pitch, and coal pitch volatiles, U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease, Atlanta GA

Bae, W., Rittmann, B. E. (1996): A structured model of dual-limitation kinetics. Biotechnology Bioengineering 49: 683-689

Bak, F., Widdel, F. (1986): Anaerobic degradation of indolic compounds by sulphate-reducing enrichment cultures, and description of Desulfobacterium indolicum gen. nov., sp. nov. Arch. Microbiol. 146, 170-176

Black, J.A., Birge, W.J., Westerman, A.G., Francis, P.C. (1983): Comparative Aquatic Toxicology of Aromatic Hydrocarbons. Fund. Appl. Toxicol. 3: 353-358

Banerjee, S. (1984): Solubility of Organic Mixtures in Water. Environ. Sci. Technol. 18: 587-591

Barczewski, B., Nitsche, C. (2002): Monitoring und Analysetechnik. Neue Ansätze im Bereich des BMBF-Förderschwerpunktes KORA, Zusammenstellung von Beiträgen aus dem ersten Fachgespräch "Monitoring und Analysetechnik" am 20.11.2001 in Berlin, herausgegeben vom Projekträger Wassertechnolgie und Entsorgung des BMBF und des BMWi, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Außenstelle Dresden

Bayer-Raich, M. (2004): Integral pumping tests for the characterization of groundwater contamination. PhD Thesis, Center for Applied Geoscience, Universität Tübingen, p. 112

Bayer-Raich, M., Jarsjö, J., Holder, T., Ptak, T. (2003): Numerical estimations of contaminant mass flow rate based on concentration measurements in pumping wells. – Calibration and Reliability in Groundwater Modelling: A Few Steps Closer to Reality (Proceedings of ModelCARE'2002, Prague, Czech Republic, June 2002) IAHS Publication No. 277:10–16

BBodSchV (1999): Bundes - Bodenschutz- und Altlastenverordnung

Blotevogel, J., Held, Th., Rippen, G., Wiesert, P. (2007): Heterocyclische Aromaten und andere teeröltypische Schadstoffe im Grundwasser - TP 1: Bewertung der Stoffeigenschaften und des Vorkommens im Hinblick auf das Potenzial an natürlichem Rückhalt und Abbau. Förderkennzeichen: 02 WN 0355, Abschlußbericht, 194 S.

Börke, P. (2007): Untersuchungen zur Quantifizierung der Grundwasserimmission von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Dissertation an der Technischen Universität Dresden, Beiträge zu Abfallwirtschaft / Altlasten, Schriftenreihe des Instituts für Abfallwirtschaft und Altlasten, Band 51

Börke, P., Hüsers, N., Werner, P. (2006): Aufgaben und Ergebnisse im Themenverbund 2 "Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, Holzimprägnierung. Workshop des Thenverbundes 2: Themenverbund 2 "Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, Holzimprägnierung" Duisburg und Dresden: Dechema e.V., Frankfurt am Main, 2006. S. 23-32

Bockelmann, A., Ptak, T., Teutsch, G. (2001): An analytical quantification of mass fluxes and natural attenuation rate constants at a former gasworks site. J. Contam. Hydrol. 53(3-4): 429–453

Bockelmann, A., Zamfirescu, D., Ptak, T., Grathwohl, P., Teutsch, G. (2003): Quantification of mass fluxes and natural attenuation rates at an industrial site with a limited monitoring network: a case study. J. Contam. Hydrol. 60: 97–121

Bösel, D., Herfort, M., Ptak, T., Teutsch, G. (2000): Design, performance, evaluation and modelling of a natural gradient multitracer transport experiment in a contaminated heterogeneous porous aquifer. – DASSARGUES, A. (Editor), Tracers and Modelling in Hydrogeology. IAHS Publication, Liege, 262: 45–51

Bohonos, N., Chou, T.-W., Spanggord, R. J. (1977): Some observations on biodegradation of pollutants in aquatic systems. Jpn. J. Antibiot. 30: 275-285

Boyd, D. R., Sharma, N. D., Brannigan, I. N., Haughey, S. A., Malone, J. F., Clarke, D. A., Dalton, H. (1996): Dioxygenase-catalyzed formation of cis/trans dihydrodiol metabolites of mono- and bi-cyclic heteroarenes. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 20: 2361-2362

Breddin, H., Langguth, H. R. (1961): Hydrogeologische Karte von Nordrhein-Westfalen; Blatt 4706; Landesamt für Wasser und Abfall, Düsseldorf

Cerniglia, C. E., Heitkamp, M. A. (1987): Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. In: U. Varanasi (Hrsg.): Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. CRC, Boca Raton, FL, USA

Coates, J. D., Anderson, R. T., Lovley, D. R. (1996): Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Sulfate-Reducing Conditions. Appl. Environ. Microbiol. 62(3): 1099-1101

Collin, G., Höke, H. (1986-2002): Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH New York

DIN ISO 18287 (2006): Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) - Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS), Mai 2006

DIN ISO 13877 (2000): Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen - Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC)Verfahren, Januar 2000

Dyreborg, S., Arvin, E., Broholm, K. (1997): Biodegradation of NSO-compounds under different redox-conditions. J. Contam. Hydrol. 25: 177-197

DVWK (1997): Tiefenorientierte Probenahme aus Grundwassermessstellen. DVWK-Merkblätter zur Wasserwirtschaft 245

Eaton, R. W., Nitterauer, J. D. (1994): Biotransformation of benzothiophen by isopropylbenzene-degrading bacteria. J. Bacteriol. 176: 3992-4002

Environment Agency (2003): Illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface. R&D Publication 133, Environment Agency UK

Eberhardt, C., Finkel, M., Teutsch, G., und Grathwohl, P. (1998): Langzeitentwicklung der Schadstoffemission aus Schadensherden und Schadstoffretention in Sorptionsbarrieren, Verbundvorhaben VEGAS, Teilprojekt 1

Eberhardt, C., Grathwohl, P. (2002): Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. Journal of Contaminant Hydrology 59 (1-2) 45-66

Eckert, P. (2000): Natural bioattenuation and active remidiation in a BTEX contaminated aquifer in Düsseldorf (Germany), In: Rosbjerg D. et al. (ed): Groundwater Research, pp. 389-390. A. Balkema, Brookfield, Vt., 2000

EPA (1982): Test-Method: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-Method 610,07, USA

EPA (2003): The DNAPL Remediation Challenge: Is There a Case for Source Depletion?, Expert Panel on DNAPL Remediation, EPA-Report-Nr. EPA/600/R-03/143

Eschenbach, A., Mescher, H. Wienberg, R., Mahro, B. (2002): Humifizierung von Schadstoffen, in: Michels, J., Track, T., Gehrke, U. Sell, D. (Hrsg.): Leitfaden Biologische Verfahren zur Bodensanierung, herausgegeben vom Umweltbundesamt, Projektträger Abfallwirtschaft und Altlastensanierung

Fedorak, P. M., Westlake, D. W. S. (1981): Microbial degradation of aromatics and saturates in Prudehoe Bay crude oil as determined by gas capillary chromatography. Can. J. Microbiol. 27: 432-442

FH-DGG (1999): Hydrogeologische Modelle - Ein Leitfaden für Auftraggeber, Ingenieurbüros und Fachbehörden. - Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft, FH-DGG - Fachsektion Hydrogeologie, Hannover

Finkel, M. (1999): Quantitative Beschreibung des Transports von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Tensiden in porösen Medien. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA), Reihe C: Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie, Nr. 47, 98 S

Finkel, M., Liedl, R., Teutsch, G. (1999): Modelling surfactant-enhanced remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. J. Environ. Modelling & Software, 14: 203-211

Fischer, A., Vieth, A., Knöller, K., Wachter, T., Dahmke, A., Richnow, H.-H. (2004): Charakterisierung des mikrobiellen Schadstoffabbaus mit hilfe von isotopenchemischen Methoden. Grundwasser 9(3): 159-172

Literatur

Fischer, A., Stelzer, N., Eisenmann, H., Richnow, H.H. (2006): Nachweis des mikrobiellen Schadstoffabbaus in Grundwasserleitern - Innovative Isotopenverfahren erfassen Abbauprozesse direkt im kontaminierten Grundwasser. TerraTech, 15 (1-2), 14-17

Führ, F. (1987): Non-extractable pesticide residues in soil. In Greenhalgh, R., Roberts, T. R. (ed.): Pesticide science and biotechnology. 6th IUPAC congress of pesticide chemistry. Blackwell Sci. Publ., Oxford. 381-389.

Friocourt, M. P., Berthou, F., Picart, D. (1982): Dibenzothiophene derivatives as organic markers of oil pollution. Toxicol. Environ. Chem. 5: 205-215

Goldsmith, C. D., Balderson, R. K. (1988): Biodegradation and Growth Kinetics of Enrichment Isolates on Benzene, Toluene, and Xylene. Wat. Sci. Technol. 20(11-12): 505-507.

Grams, S. (2000): Einsatz geostatistischer Verfahren zur Charakterisierung der Grundwasserbeschaffenheit im Bereich der Rieselfelder südlich Berlins, Dissertation an der Technischen Universität Berlin 2000

Grathwohl, P. (1990): Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implication on Koc correlations. Environ. Sci. Technol. 27: 2360-2366

Grathwohl, P. (1998): Diffusion in natural porous media: Contaminant Transport, Sorption/Desorption and dissolution kinetics, Topics in Environmental Fluid Mechanics, Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers

Grathwohl, P. (2001): Zeitskalen der Schadstofflösung und -desorption: „Natural Attenuation“ im Abstrom persistenter Schadstoffquellen Forum Geoökologie 12(3): 28-34

Harbaugh, A. W., McDonald, M. G. (1996): User's documentation for MODFLOW-96, an update to the U.S. Geological Survey modular finite-difference ground-water flow model. U.S. Geological Survey Open-File Report 96–485

Herfort, M. (2000): Reactive transport of organic compounds within a heterogeneous porous aquifer. PhD Thesis, Universität Tübingen, Tübingen, pp. 59

Herfort, M., Ptak, T., Hümmer, O., Teutsch, G. und Dahmke, A. (1998): Testfeld Süd: Einrichtung der Testfeldinfrastruktur und Erkundung hydraulisch-hydrogeochemischer Parameter des Grundwasserleiters. Grundwasser 3(4): 159-166

Imhoff, P. T., Thyrum, G. P., Miller, C. T. (1996): Dissolution fingering during the solubilization of nonaqueous phase liquids in saturated porous media: 2. Experimental observations. Water Resour. Res. 32(7): 1929–1942

Istok, J. D., Field, J. A., Schroth, M. H., Davis, B. M., Dwarakanath, V. (2002): Single-Well "Push-Pull" Partitioning Tracer Test for NAPL Detection in the Subsurface. Environ. Sci. Technol., 36 (12), 2708 - 2716

Jarsjö, J., Bayer-Raich, M., Ptak, T. (2005): Monitoring groundwater contamination and delineating source zones at industrial sites: Uncertainty analyses using integral pumping tests. J. Contam. Hydrol. 79: 107-134.

Johansen, S. S., Hansen, A. B., Mosbæk, H., Arvin, E. (1997a): Identification of heteroaromatic and other organic compounds in ground water at creosote-contaminated sites in Denmark. Ground Water Monitoring and Remediation 17: 106-115

Johansen, S. S., Licht, D., Arvin, E., Mosbæk, H., Hansen, A. B. (1997b): Metabolic pathways of quinoline, indole and their methylated analogs by Desulfobacterium indolicum (DSM 3383). Applied Microbiology and Biotechnology 47: 292-300

Karickhoff, S.W. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. Chemosphere 10: 833-846

Karickhoff, S. W., Brown, D. S., Scott, T. A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res. 13: 241-248

Keith, L. H., Telliard, W. A. (1979): Priority pollutants I – A perspective view. Environ. Sci. Technol. 13(4): 416-423

Kern, F., Möhser, H., Reinhard, M., Sagner, A., Sorg, K.-P., Tiehm, A., (2008): NSO-Heterzyklen, Vorkommen, Analytik, Beurteilung - Hinweise für die Praxis - Altlastenforum Baden Württemberg e. V. Heft 12

Kinniburgh, D. G. (1986): General purpose adsorption isotherms. Environ. Sci. Technol. 20(9): 895-904

König, C. M. (2005): SPRING Benutzerhandbuch Version 3.2, delta h Ingenieurgesellschaft mbH. Bochum 2005

Krige, D. G. (1951): A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand. J. of the Chem., Metal. and Mining Soc. of South Africa 52(6): 119-139

Kuhn, E. P., Suflita, J. M. (1989): Microbial degradation of nitrogen, oxygen and sulfur heterocyclic compounds under anaerobic conditions: Studies with aquifer samples. Environ. Toxicol. Chem. 8(12)1149-1158

Kueper, B. H., Redman, J. D., Starr, R. C., Reitsma, S., Mah, M. (1993): A field experiment to study the behaviour of tetrachloroethylene below the water table: Spatial distribution of residual and pooled DNAPL. Ground Water 31(5): 756-766

Kuchling (2001) Taschenbuch der Physik

LABO (2004): Geostatistische und statistische Methoden und Auswerteverfahren für Geodaten mit Punkt- bzw. Flächenbezug Abschlussbericht Teil 3: Empfehlungen für die Anwendung statistischer und geostatistischer Methoden zur flächenbezogenen Auswertung von Daten über Stoffgehalte in Böden, Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz

LABO (2005): Positionspapier: „Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung“, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, Ständiger Ausschuss Altlastenausschuss – ALA, Ad-hoc Unterausschuss „Natural Attenuation"

Landmeyer, J. E., Chapelle, F. H., Petkewich, M. D., Bradley, P. M. (1998): Assessment of natural attenuation of aromatic hydrocarbons in groundwater near a former manufactured-gas plant, South Carolina, USA. Environmental Geology 34(4): 279-292

Lane, W. F., Loehr, R. C. (1992): Estimating the equilibrium aqueous concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures. Environ. Sci. Technol. 26(5): 983- 990

LAWA (1994): Empfehlungen für die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser

LAWA (2004): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser

Lee, L. S., Rao, P. S. C., Okuda, I. (1992): Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water. Environ. Sci. Technol. 26: 2110-2115

LfU Baden-Württemberg (1990): Erkundung ehemaliger Gaswerksstandorte, Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 01, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

LfU Baden-Württemberg (1997): Stand des Wissens bezüglich der Beprobung von Grundwasser bei Altlasten – Literaturstudie, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

LfUG Sachsen (1994): Branchenbezogene Merkblätter zur Altlastenbehandlung Nr. 5: Holzimprägnierstandorte. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie

LfUG Sachsen (1999): Handbuch zur Altlastenbehandlung des Freistaates Sachsen, Teil 8 - Sanierungsuntersuchung. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie

LfUG Sachsen (2003): Branchenbezogene Merkblätter zur Altlastenbehandlung Nr. 2: Gaswerke/Kokereien. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie

Licht, D., Ahring, B. K., Arvin, E. (1996): Effects of electron acceptors, reducing agents, and toxic metabolites on anaerobic degradation of heterocyclic compounds. Biodegradation 7: 83-90

Liebich, D., Rosenberg, M., Schäfer, J., Jütte, H. (2000): Sanierung einer ehemaligen Gaskokerei in Düsseldorf; TerraTech 2

Lovley, D. R., Coates, J. D., Woodward, J. C. & Phillips, E. J. P. (1995): Benzene Oxidation Coupled to Sulfate Reduction. Appl. Environ. Microbiol. 61(3): 953 - 958

Literatur

LUA Nordrhein-Westfalen (2000): Anforderungen an eine Sanierungsuntersuchung unter Berücksichtigung von Nutzen-Kosten-Aspekten, MALBO, Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz, Band 11, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen

LUA Nordrhein-Westfalen (2003): Mobilität und Mobilisierbarkeit von eisenkomplexierten Cyaniden, MALBO, Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz Band 16, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen

Luthy, R. G., Aiken, G. R., Brusseau, M. L., Cunningham, S. D., Geschwend, P. M., Pignatello, J. J., Reinhard, M., Traina, S. J., Weber Jr., W. J., Westall, J. C. (1997): Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbents. Environ. Sci. Technol. 31(12): 3341-3347

Mackay, A. A., Gschwend, P. M. (2001): Enhanced Concentrations of PAHs in Groundwater at a Coal Tar Site. Environ. Sci. Technol. 2001: (35): 1320-1328

Mahro, B., Kästner, M. (1993): Der mikrobielle Abbau polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden und Sedimenten: Mineralisierung, Metabolitenbildung und Entstehung gebundener Rückstände. Bioengineering 9: 50-58

Mahro, B. (2003): Entwarnung beim Thema „Gebundene Rückstände“ - ein Resümee der Arbeit des BMBF-Forschungsverbundes 5. Altlasten Spektrum 12: 144-150

Mak, K. S., Griebler, C., Meckenstock, R. U., Liedl, R., Peter, A. (2006): Combined application of conservative transport modelling and compound-specific carbon isotope analyses to assess in-situ attenuation of benzene, toluene, and o-xylene. J. Contam. Hydrol. 88: 306–320

Martus, P. (2003): Erstellung und Anwendung eines Untersuchungs- und Auswertungsprogramms zum Nachweis von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser, Dissertation, Fachbereich Geowissenschaften der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

Matheron, G. (1971). The theory of regionalized variables and its applications. Paris: École national supérieure des mines

Meckenstock, R. U., Morasch, B., Griebler, C., Richnow, H. H. (2004): Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. J. Contam. Hydrol. 75: 215-255

Meyer, S. (1999): Mikrobieller Abbau typischer Teeröl-PAK und Hetero-PAK (N,S,O) in einem Modellbodenhorizont: Wechselwirkungen, Metabolitenbildung und Ansätze zur ökotoxikologischen Metabolitenbewertung, Dissertation, Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie - Abteilung Lebensmittelchemie - der Universität Hamburg

Meyer S., Steinhart, H. (2000): Effects of heterocyclic PAHs (N, S, O) on the biodegradation of typical tar oil PAHs in a soil/compost mixture. Chemosphere 40: 359-367

Mohrlok, U., Scholz, M., Weber, O., Jirka, G.H. (1999): Maßstabsübergreifende Experimente zur hydraulischen In-Situ-Grundwassersanierung unter Verwendung von vertikalen Zirkulationsströmungen. VEGAS... die ersten vier Jahre., Stuttgart, Institut für Wasserbau, 1999, S.106-110, ISBN 3-933761-01-8

Moreno-Barbero, E., Kimb, Y., Saentonc, S. Illangasekarea, T. H. (2007): Intermediate-Scale Investigation of Nonaqueous-Phase Liquid Architecture on Partitioning Tracer Test Performance. Vadose Zone J. 6: 725-734

Mundt, M., Althoff, K., Dott, W., Hollender, J. (2003): Microbial degradation of tar oil compounds under different redox conditions. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 31: 204-212

NLfB (2002): Erkundungsmethoden online: Wissenschaftlich - technische Grundlagen der Erkundung von Altablagerungen und Altlasten Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung

OECD/OCDE (2000): OECD Test Guideline 106: Absorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method (Updated Guideline, adopted 21st January 2000)

Oeste, F. D., Haas, R. (2001): Detektoren zur Kartierung des Redox-chemischen Gewässermilieus, UWSF – Z. Umweltchem Ökotox 13(3): 139-144

Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J. (1995): User’s guide to PHREEQC (version 2): a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport and inverse geochemical calculations. U.S. Geol. Surv. Water Res. Invest 99-4529; p. 312

Pereira, W. E., Rostad, C. E., Updegraff, D. M., Bennett, J. L. (1987): Fate and movement of azaarenes and their anaerobic biotransformation products in an aquifer contaminated by wood treatment chemicals. Environ. Toxicol. Chem. 6: 163-176

Pereira W. E., Rostad, C. E., Leiker, T. J., Updegraff, D. M., Bennett, J. L. (1988): Microbial hydroxylation of quinoline in contaminated groundwater: Evidence for incorporation of oxygen atom of water. Appl. Environ. Microbiol. 54:827-829

Piepenbrink, M. (2007): Characterization of complex non-aqueous phase liquids (NAPLs) in the subsurface environment: partitioning and interfacial tracer tests & numerical dissolution assessment, Dissertation an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

Pignatello, J. J., Xing, B. (1996): Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. Environ Sci. Technol. 30(1): 1-11

Pollock, D. (1994): User's guide for MODPATH/MODPATH-PLOT, Version 3: A particle tracking post-processing package for MODFLOW, the U.S. Geological Survey finite-difference ground-water flow model. U. S. Geological Survey, 1994

Prommer H., Barry, D. A., Zheng, C. (2003): MODFLOW/MT3DMS-based multi-component reactive transport modelling. Ground Water 42(2) 247-257

Ptak, T., Bayer-Raich, M., Bauer, S. (2004): Tiefenorientierte integrale Erkundung der Schadstoffbelastung in großräumig kontaminierten Aquiferen. – Grundwasser 4: 235–247

Ran, Y., Huang, W., Rao, P. S. C., Dehan, L., Guoying, S., Jiamo, F. (2003): The Role of Condensed Organic Matter in the Nonlinear Sorption of Hydrophobic Organic Contaminants by a Peat and Sediments. J. Environ. Qual. 31: 1953-1962

Reineke, A.-K., Blotevogel, J., Held, T., Hollender, J. (2005): Projekt 2.1: Heterocyclische Aromaten und andere teeröltypische Schadstoffe im Grundwasser – Vorkommen, Abbaupotenzial und Bewertung - In: DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.): Tagungshandbuch 2. Statusseminar Förderschwerpunkt KORA: 73–81; 22.–23. November 2005, Frankfurt a.M.

Reineke, A., A. Preiss, M. Elend, M., J. Hollender. 2008. Detection of methylquinoline transformation products in microcosm experiments and in tar oil contaminated groundwater using LC-NMR. Chemosphere 70: 2118-2126

Richters, L., Bantz, I., Schellartz, G., Eckert, P., Wisotzky, F. (2006): Stimulierung natürlicher Selbstreinigungsprozesse (ENA) nachfolgend zu aktiven Sanierungsmaßnahmen – Anwendbarkeit aus Sicht der Behörden und Sanierungspflichtigen. altlasten spektrum 4: 197-207

RICHTLINIE 2001/90/EG DER KOMMISSION zur siebten Anpassung von Anhang I der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Kreosot) an den technischen Fortschritt (2001), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften 27.10.2001, L 283/41

Ridley, M. N., Johnson, V. M., Tuckfield, R. C. (1995): Cost-Effective Sampling of Ground Water Monitoring Wells. HAZMACON 1995 San Jose, CA, PrePrint, Lawrence Livermore National Laboratory

Rivas, I. M., Arvin, E. (2000): Biodegradation of thiophene by cometabolism in a biofilm system. Water Sci. Technol. 41: 461-468

Rügner, H. (1998): Einfluss der Aquiferlithologie des Neckartals auf die Sorption und die Sorptionskinetik organischer Schadstoffe. Dissertation, Institut für Geowissenschaften, Universität Tübingen

Safinowski, M., Griebler, C., Meckenstock, R. U. (2006): Anaerobic cometabolic transformation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons: evidence from laboratory and field studies. Environ. Sci. Technol. 40:4165-4173

Safinowski , M., R.U. Meckenstock. 2006. Methylation is the initial reaction in anaerobic naphthalene degradation by a sulphate-reducing enrichment culture. Envrion. Mecrobiol. 8:347-352

Sagner, A., Tiehm, A. (2004): Mikrobieller Abbau von Heterozyklischen Kohlenwasserstoffen: Einfluss der Redoxbedingungen. In: Barczewski, B. et al. (Hrsg) *VEGAS*-Statuskolloquium 2004. Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 131: 18-27

Literatur

Sagner, A., Tiehm, A. (2005): Enhanced Natural Attenuation of heterocyclic hydrocarbons: Biodegradation under anaerobic conditions and in the presence of H2O2. In: Uhlmann O., Annokkée G., Arendt F. (Hrsg.) Proceedings (CD) of the 9th international FZK/TNO conference on soil-water systems, Bordeaux, 3-7 Oct. 2005: 1629-1636

Sagner, A., Tiehm, A., Trötschler, O., Haslwimmer, T., Koschitzky, H.-P. (2005): Enhanced Natural Attenuation zum in-situ-Abbau von heterozyklischen Kohlenwasserstoffen. *In*: Braun J., Koschitzky H.-P., Müller M. (Hrsg.): Mitteilungen des Instituts für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 145, VEGAS-Statuskolloquium 28./29. Sep. 2005: 131-140, ISBN: 3-933761-48-4

Schäfer, D., Schäfer, W. & Kinzelbach, W. (1998): Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers: 1. Structure of the three-dimensional reactive transport model. J. Contam. Hydrol. 31: 167-186

Schafmeister, M.-Th. (1999): Geostatistik für die hydrogeologische Praxis.- Springer Verlag Berlin – Heidelberg

Schmitt, R. (2000): Anaerober in-situ-Metabolismus aromatischer Kohlenwasserstoffe unter wechselnden Redox-Verhältnissen bei der Sanierung des Grundwasserleiters an einem ehemaligen Gaswerksstandort, Dissertation, Fakultät für Bergbau, Hüttenkunde und Geowissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Schubert, M., Freyer, K., Treutler, H. C., Weiss, H. (2002): Using radon-222 in soil gas as an indicator of subsurface contamination by non-aqueous phase-liquids. Geofísica Internacional, 41(4): 433-437

Schulze, S., Tiehm, A. (2004): Assessment of microbial natural attenuation in groundwater polluted with gasworks residues. Wat. Sci. Tech. 50(5): 347-353

Schüth, C. (1994): Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser-Laborversuche, Dissertation, Universität Tübingen, Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, Nr. 19

Selifonov, S.A., Chapman, P.J., Akkerman, S.B., Gurst, J.E., Bortiatynski, J.M., Nanny, M.A., Hatcher, P.G. (1998): Use of 13C nuclear magnetic resonance to assess fossil fuel biodegradation: Fate of [13-C]Acenaphthene in creosote polycyclic aromatic compound mixtures degraded by bacteria. Appl. Environ. Microbiol. 64: 1447-1453

Stelzer, N., Fischer, A., Kästner, M., Richnow, H.-H. (2006): Analyse des anaeroben Benzolabbaus: Vergleich von In-situ- Mikrokosmen, Elektronenakzeptorbilanzen und Isotopenfraktionierungs-prozessen. Grundwasser 11: 247-258

Stelzer, N., Fischer, A., Kästner, M., Richnow, H.-H. (2007): Analyse des anaeroben Benzolabbaus: Vergleich von In-situ-Mikrokosmen, Elektronenakzeptorbilanzen und Isotopenfraktionierungs-prozessen - Erratum zu: Grundwasser (2006) 11:247–258 Grundwasser 12: 73

Semprini, L., Hopkins, O. S., Tasker, B. R. (2000): Laboratory, Field and Modeling Studies of $Radon_{222}$ as a Natural Tracer for Monitoring NAPL Contamination. Transport in Porous Media, 38 (1) 223-240

Stieber, M., Haeseler, F., Werner, P., Frimmel, F. H. (1994): A rapid screening method for micro-organisms degrading polycyclic aromatic hydrocarbons in microplates. App. Microbiol. Biotechnol. 40: 753-755

Stollwerk, S. (2006): Sorption von Chinolinderivaten an Materialien des Grundwasserleiters, Diplomarbeit Fachhochschule Aachen / eawag Dübendorf

Tiehm, A. (2007): mündliche Hinweise

Tiehm, A., Schulze, S. (2003): Intrinsic aromatic hydrocarbon biodegradation for groundwater remediation. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP 58 (4): 449-462

Tiehm, A., Stieber, M., Werner, P., Frimmel, F. H. (1997): Surfactant-enhanced mobilization and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in manufactured gas plant soil. Environ. Sci. Technol. 31(9): 2570-2576

Trötschler, O., Haslwimmer, T., Sagner, A., Tiehm, A., Koschitzky, H.-P. (2005): ENA of heterocyclic hydrocarbons by adding hydrogen peroxide in groundwater circulation wells -A field based study on a large physical model scale-. In: Uhlmann O., Annokkée G., Arendt F. (Hrsg.) Proceedings (CD) of the 9th international FZK/TNO conference on soil-water systems, Bordeaux, 3-7 Oct. 2005: pp. 1452–1462

Wachter, T., Dethlefsen, F., Gödeke, S., Dahmke, A. (2004): Räumlich-statistische Charakterisierung der Hydrogeochemie einer BTEX-Grundwasserkontamination am Standort "RETZINA"/Zeitz.- Grundwasser, 9(1): 21-32

WDNR (2003): Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases (Pub-RR-614). Wisconsin Department of Natural Resources, Bureau for Remediation and Redevelopment, 2003

Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., Wilson, J.T. (1999): Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface. John Wiley and Sons, New York

Wiedemeier, T. H., Swanson, M. A., Mouton, D., Gordon, E., Wilson, W., Wilson, B., Campbell, D., Haas, P., Miller, R., Hanson, J., Chapelle, F. (1998): Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated solvents in ground water. EPA/600/R-98/128, Washington DC

Wienberg, R., Eschenbach, A., Nordlohne, L., Kästner, M., Mahro, B. (1995): Zur Erfordernis vollständiger stoffspezifischer Bilanzen bei der biologischen Bodensanierung. Altlastenspektrum 4: 238-243

Wisotzky, F. (2000): Redox reactions, multi-component stability diagrams and isotopic investigations in sulfur and iron-dominated groundwater systems. In: Schürung et al. (ed): Redox Fundamentals, Processes and Applications. pp. 152-160, Springer Verlag, New York, 2000

Wisotzky, F., Eckert, P. (1997): Sulfat-dominierter BTEX-Abbau im Grundwasser eines ehemaligen Gaswerkstandortes. Grundwasser, 2(1), S. 11-21

Wu, S., Gschwend, P. M. (1986): Sorption Kinetics of Hydrophobic Organic Compounds to Natural Sediments. Environ. Sci. Technol. 20(7): 717-725

Zamfirescu, D. (2000): Release and fate of specific organic contaminants at a former gasworks site. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) C 53. ISSN 0935-4948. Tübingen

Zamifirescu D., Grathwohl, P. (2001): Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site. J. Contam. Hydrol. 53: 407-427

Teil E: Anhang

Teil E: Anhang

E1 Übersichten und Detailinformationen zum Abbau von PAK und NSO-HET

E1.1 Transformation von niedrig und höher kondensierten PAK

In vielen mikrobiologischen Untersuchungen wurden Mikroorganismen isoliert, die 2- bis 4-Ring-PAK als Kohlenstoff- und Energie-Quelle nutzen können oder diese cometabolisch unter Nutzung eines anderen Wachstumssubstrates umsetzen. Mit zunehmender Anzahl an Ringen bzw. höherem Molekulargewicht nimmt die Wasserlöslichkeit ab, was zu einer geringeren Bioverfügbarkeit und damit verbunden geringeren Abbauraten führt. Bislang ist das Wissen über den aeroben Abbau, die Transformationsmechanismen und mögliche auftretende Metabolite deutlich besser als über den anaeroben Abbau.

E1.1.1 PAK

E1.1.1.1 Aerober Abbau

Am Beispiel des Naphthalins ist in Abbildung 1 der bekannteste aerobe Abbauweg von PAK-Verbindungen dargestellt. Für den einleitenden aktivierenden Schritt, die Dioxygenierung und die Ringspaltung ist molekularer Sauerstoff notwendig.

Für den aeroben Abbau von Fluoren ist neben der Dioxygenierung im ersten Schritt (s. Abbildung 2b und c) eine Oxidation des Methylenkohlenstoffs im 5-Ring beschrieben worden (s. Abbildung 2a). Es entsteht dabei 9-Fluorenol, das folgend zu 9-Fluorenon dehydriert wird. Als weiterer Metabolit ist 1-Indanon bekannt, welches auch im Grundwasser nachgewiesen werden konnte, aber auch Metabolit von Indan oder Inden sein kann (Mundt et al., 2003). Im Falle des Acenaphthens wurde 1-Acenaphthenol als Metabolit detektiert (Selifonov et al., 1998).

Komplette Abbauwege wurden auch für das lineare Anthracen und anguläre Phenanthren aufgeklärt. Für Verbindungen wie Acenaphthylen, Fluoranthen, Pyren und Benzo[*a*]anthracen wurden einige Metabolite nachgewiesen, die Hinweise auf die Abbauwege geben. Der Abbau folgt dabei im Allgemeinen den für Naphthalin und Fluoren aufgezeigten Reaktionsschritten: Ringaktivierung, Rearomatisierung, Ringspaltung, Abbau der aliphatischen Seitenkette zu Metaboliten wie Pyruvat und einer aromatischen *ortho*-Hydroxysäure nach Oxidation der Aldehydfunktion.

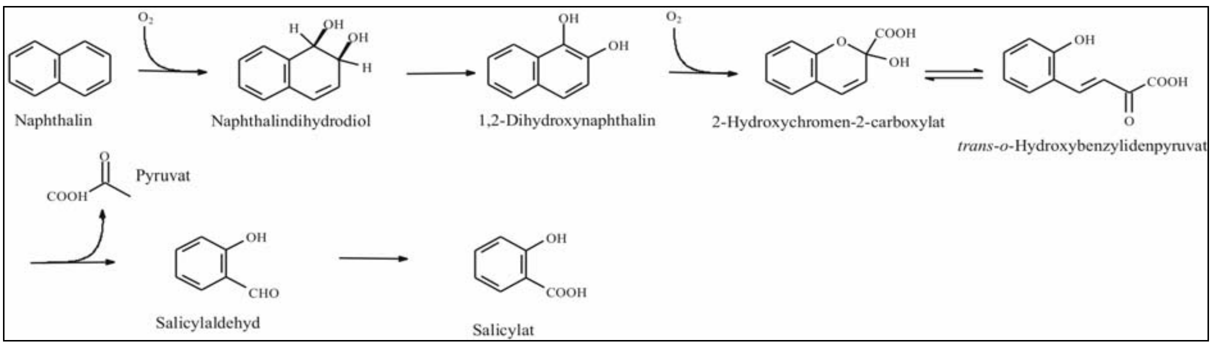


Abbildung 1: Aerober Abbau von Naphthalin (Eaton und Chapman, 1992)

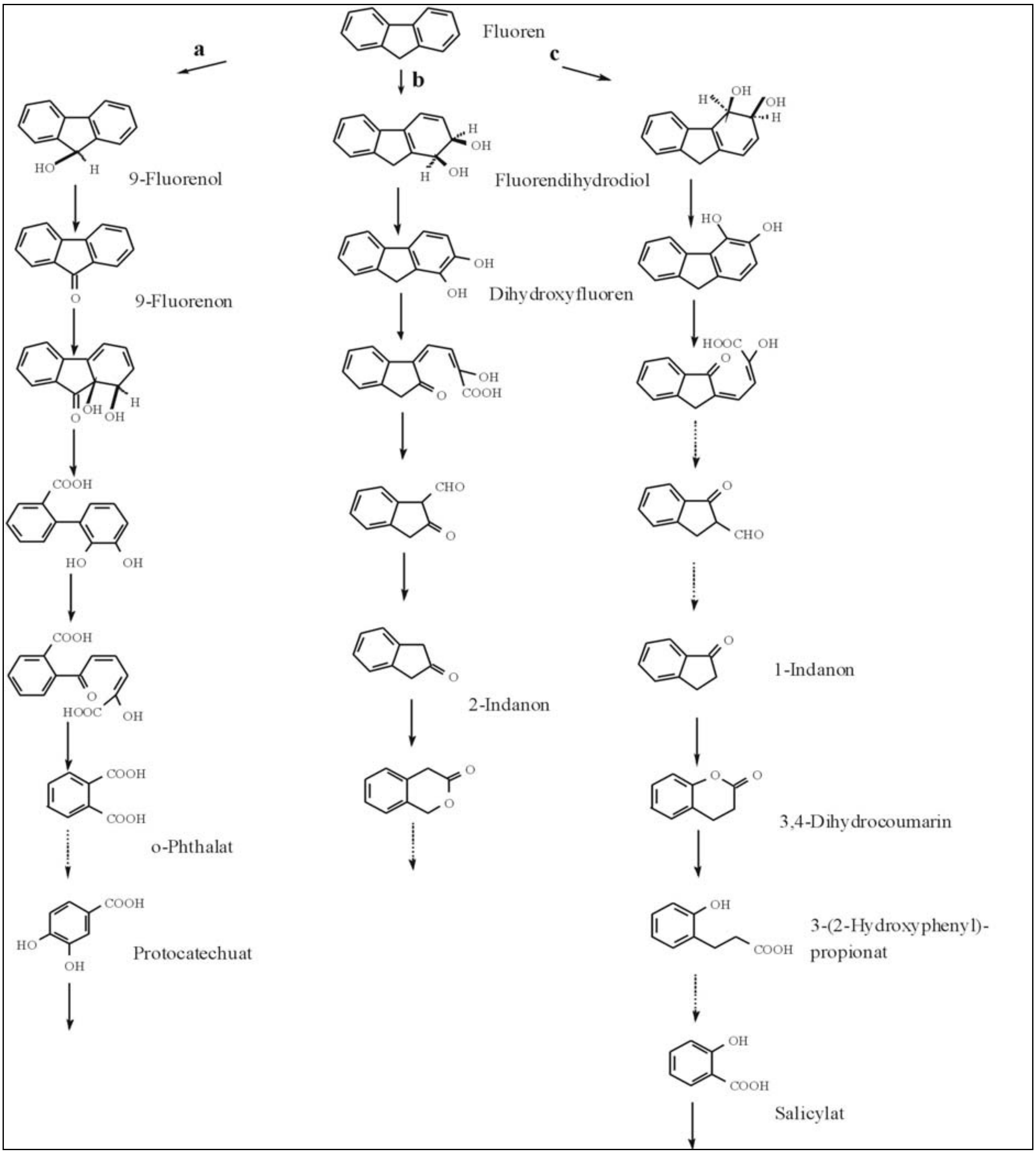


Abbildung 2: Postulierte aerobe Abbauwege für Fluoren: a Monooxygenierung an C-9; b und c naphthalinartiger Angriff über Dioxygenierung in 1,2- oder 3,4-Position (Habe und Omori, 2003).

E1.1.1.2 Anaerober Abbau

Ähnlich dem aeroben PAK-Abbau werden auch anaerob die Substrate gemeinsamen zentralen Intermediaten zugeführt, die dann der Ringspaltung zugänglich sind. Im Unterschied zu der Fülle an Informationen, die über den anaeroben Abbau von monoaromatischen Kohlenwasserstoffen bekannt sind, existieren für PAK bislang nur recht wenige Informationen. Der PAK-Abbau wurde zwar anhand von $^{14}CO_2$-Bestimmungen vielfach nachgewiesen, in Reinkultur kultivierte Mikroorganismen, mit denen die genauen Abbauwege aufgeklärt werden können, sind jedoch nur sehr wenige beschrieben worden.

In Untersuchungen zum Abbau von Naphthalin mit sulfatreduzierenden Bakterien wurde deutlich, dass im ersten Schritt eine Methylierung erfolgt, die zu 2-Methylnapthalin führt (s. Abbildung 3). 2-Methylnaphthalin wird durch die Addition von Fumarat an die Methylgruppe aktiviert, analog dem bekannten Toluenabbau unter anaeroben Bedingungen (Safinowski und Meckenstock, 2006). Weitere beschriebene Abbauprodukte sind reduzierte Derivate (Tetrahydro-, Octahydro- und Decahydro-2-Naphthoat), die eine schrittweise Reduktion des aromatischen Ringes aufzeigen. Dies steht in Analogie zum Abbau monoaromatischer Kohlenwasserstoffe über den BenzoylCoA-Weg (Harwood et al., 1999, Heider et al., 1999).

Die Detektion von Naphthoatderivaten sowie der folgend reduzierten Produkte wie 1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthoat und 5,6,7,8-Tetrahydro-2-Naphthoat in Grundwasserproben belasteter Standorte zeigt an, dass diese Transformationen auch im Grundwasserleiter stattfinden (Griebler et al., 2004, Gieg und Suflita, 2002, Safinowski et al., 2006).

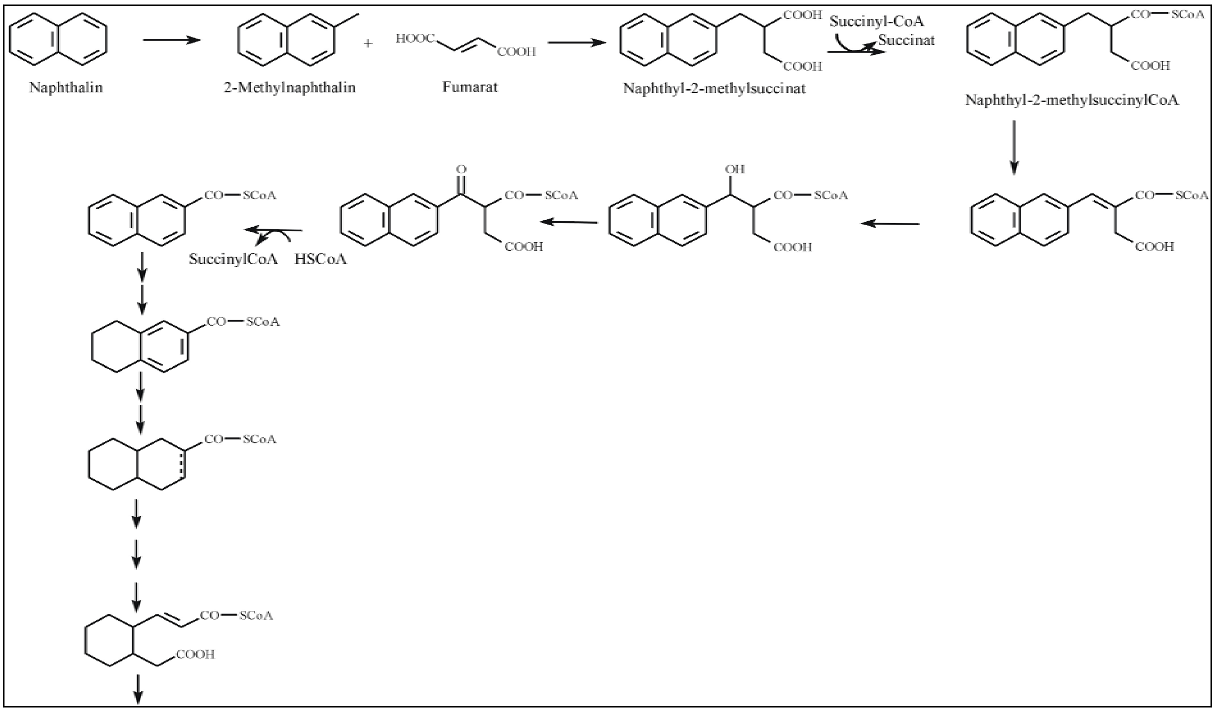


Abbildung 3: Anaerober Abbau von Naphthalin und 2-Methylnaphthalin (Annweiler et al., 2000 und 2002, Safinowski und Meckenstock, 2006)

Über den anaeroben Abbau von höhermolekularen PAK gibt es weniger Informationen. Bei Wachstum auf einem PAK mit geringem Molekulargewicht, wie z.B. Naphthalin, wird cometabolischer Umsatz von höhermolekularen PAK beobachtet. Unter sulfatreduzierenden Bedingungen wurde der anaerobe Abbau des 3-Ring-PAK Phenanthren nachgewiesen. Auch hier läuft der Abbau vermutlich wie in Abbildung 3 gezeigt über eine Fumarataddition (Zhang und Young, 1997).

E1.2 Transformation von NSO-Heterozyklen

Bei den NSO-Heterozyklen führt das Heteroatom im Molekül im Vergleich zu PAK zu einer Erhöhung der Polarität und damit verbunden zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit. Dies zeigt sich häufig in längeren Abstromfahnen an belasteten Standorten im Vergleich zu den immobileren PAK und den besser abbaubaren BTEX.

In Untersuchungen zum mikrobiellen aeroben und anaeroben Abbau von Heterozyklen wurde die Beobachtung gemacht, dass S-Heterozyklen im Vergleich zu N- und O-Heterozyklen deutlich schlechter abbaubar sind (Kuhn und Suflita, 1989, Meyer und Steinhart, 1999). Unter aeroben Bedingungen wurde ein inhibierender Effekt von Heterozyklen auf den Abbau von PAK und von Monoaromaten beobachtet. Allerdings wurde auch der umgekehrte Effekt, eine Inhibition des Abbaus von einigen Heterozyklen durch das Vorhandensein von PAK beschrieben (Meyer und Steinhart, 1999, Dyreborg et al., 1996).

E1.2.1 N-haltige Heterozyklen

E1.2.1.1 Aerober Abbau

Der aerobe Abbau von N-heterozyklischen Verbindungen wird sehr häufig durch eine Hydroxylierung im N-Heterozyklus eingeleitet. Diese Hydroxylierung, benachbart oder in *para*-Stellung zum N-Heteroatom, wurde bei Pyridin, Picolinat, Nicotinat, Isochinolin, Chinolin und deren Derivaten gezeigt. Der dabei eingebrachte Sauerstoff entstammt dem Wasser. Die gebildete hydroxylierte Verbindung tautomerisiert im Wasser zu ihrer Oxoverbindung, die im wässrigen Milieu das bevorzugte Tautomer darstellt.

Für den aeroben Abbau von Chinolin und dessen Derivate wurden nach erfolgter Hydroxylierung im N-Heterozyklus verschiedene Abbauwege postuliert. Im 5,6- und 7,8-Dihydroxy-2(1H)-chinolinweg wird benachbart zum N-Heteroatom der Benzolring angegriffen und ein *cis*-Dihydrodiol erzeugt. Nach Rearomatisierung folgt eine dioxygenolytische Ringspaltung. Der weitere Abbau des verbleibenden substituierten N-Heterozyklus wurde bisher nicht beschrieben.

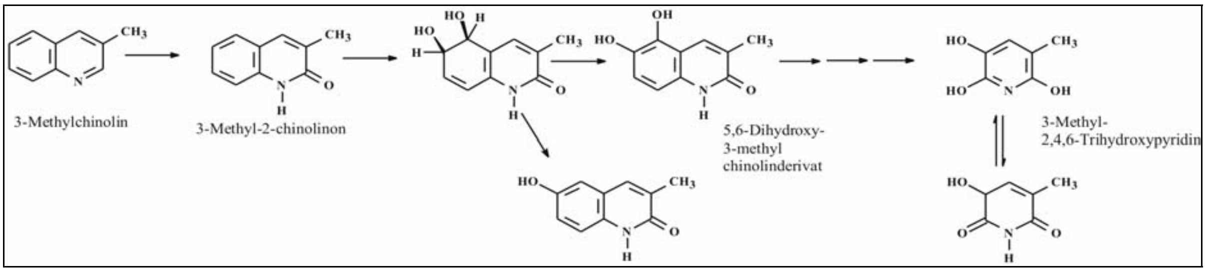


Abbildung 4: Abbau durch Spaltung des aromatischen Ringes mit Dioxygenase, Dehydrogenase und Dioxygenase, gezeigt als 5,6-Dioxygenierung am Beispiel von 3-Methylchinolin (Fetzner, 1998)

Im Unterschied zu den beiden genannten Abbauwegen wird in den anderen, dem 8-Hydroxycoumarin- und dem Anthranilatweg, der heterozyklische Ring vor dem Benzolring angegriffen. Der Abbau von Chinolin über den 8-Hydroxycoumarinweg ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Reaktionsfolge ist bisher noch nicht im Detail geklärt, wobei als Zwischenprodukte 2-Chinolinon, 8-Hydroxycoumarin und 2,3-Dihydroxyphenylpropionat identifiziert wurden. Der weitere Abbau ist bislang unklar.

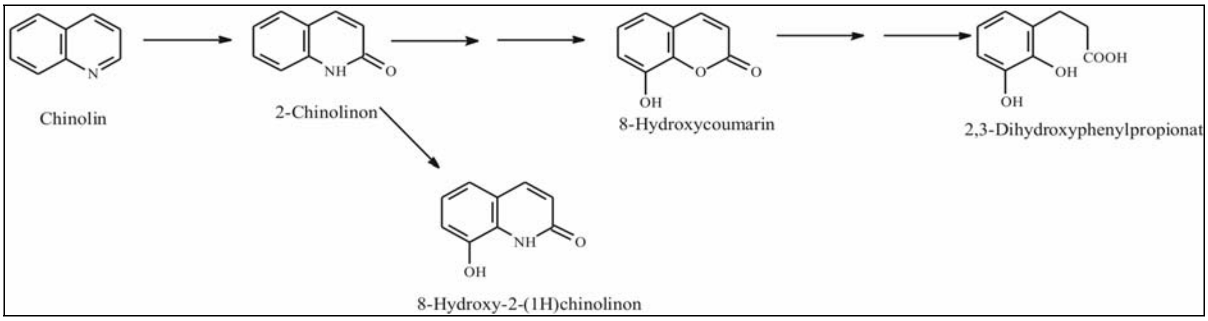


Abbildung 5: Postulierter aerober Abbau von Chinolin über den 8-Hydroxycoumarinweg (Fetzner, 1998)

Der aerobe Abbau des 2-Methylchinolins über den Anthranilatweg ist bekannt. Er erfolgt über eine ungewöhnliche dioxygenolytische Spaltung des heteroaromatischen Ringes unter Freisetzung von Kohlenmonoxid.

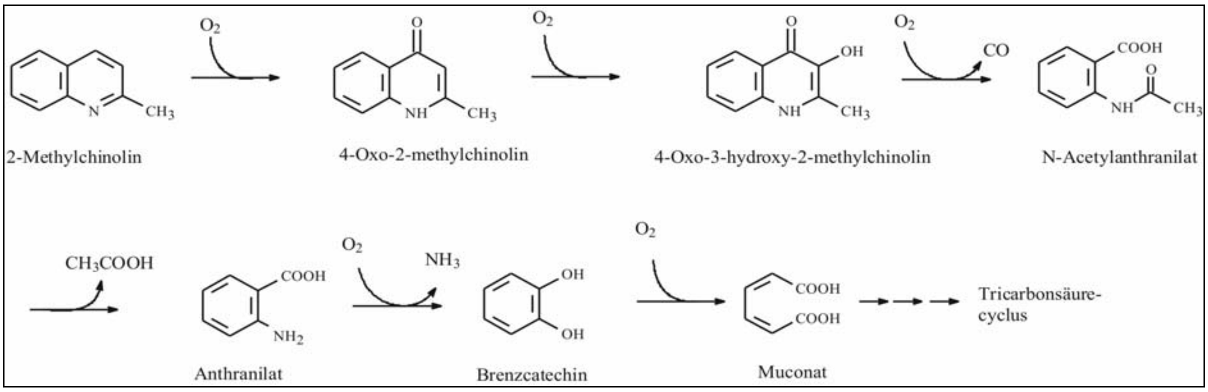


Abbildung 6: Aerober Abbau von 2-Methylchinolin über den Anthranilatweg (Overhage et al., 2005)

Deutlich weniger Informationen liegen über den Abbau von Isochinolin, dem Isomeren des Chinolins vor. Der Abbau erfolgt in allen bekannten Fällen über die Bildung von 1-Isochinolinon. Als möglicher Abbauweg wurde der Weg über Phthalat, 4,5-Dihydroxyphthalat und Protocatechuat vorgeschlagen.

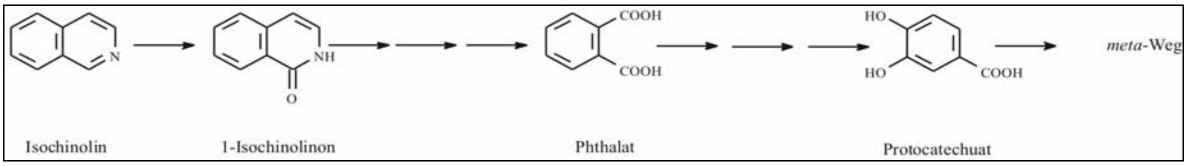


Abbildung 7: Postulierter aerober Abbauweg von Isochinolin (Fetzner, 1998)

Der aerobe Abbau von Carbazol folgt einer Abbausequenz, wie sie für andere Aromaten wie Dibenzofuran, Dibenzo-*p*-dioxin, Biphenyl und zum Teil nach Oxidation von Fluoren beschrieben wurde (s. Abbildung 8). Eine anguläre Dioxygenierung erzeugt ein Halbaminal, welches spontan unter Spaltung der Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung zum Aminodihydroxybiphenyl führt. Anthranilat und Brenzcatechin sind als Hauptmetabolite identifiziert worden.

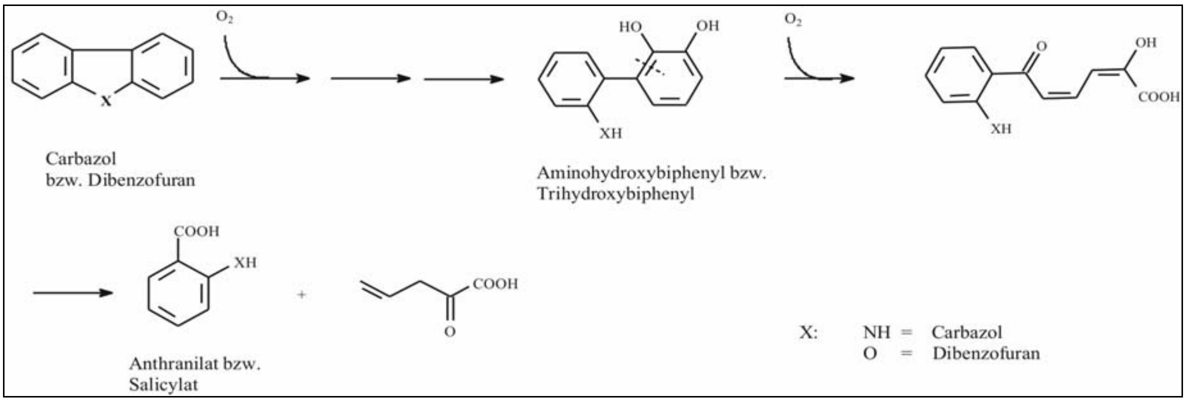


Abbildung 8: Aerober Abbauweg von Carbazol und Dibenzofuran (Bressler und Fedorak, 2000, Nojiri und Omori, 2002, Wittich, 1998)

E1.2.1.2 Anaerober Abbau

Allgemein wird der anaerobe Abbau von Chinolin im Vergleich zu dem anderer Heterozyklen häufiger beschrieben, wobei die Transformationsraten unter sulfatreduzierenden Bedingungen als am höchsten nachgewiesen wurden. Sowohl unter sulfatreduzierenden, methanogenen wie auch denitrifizierenden Bedingungen besteht der initiierende Schritt des Abbaus in einer Hydroxylierung in Position 2, woraus 2-Chinolinon resultiert (s. Abbildung 9). Mittels Einsatz von $H_2{}^{18}O$ konnte gezeigt werden, dass der in das Molekül eingeschleuste Sauerstoff aus Wasser stammt (Pereira et al., 1988). Über den weiteren Verbleib von 2-Chinolinon bestehen unterschiedliche Ergebnisse. So wird zum einen kein weiterer Umsatz (Liu et al., 1994a, Pereira et al., 1987), zum anderen aber eine weitere Transformation beobachtet (Liu et al., 1994b, Johansen et al., 1997b). Als zwischenzeitlich entstehender Metabolit ist die im N-Heterozyklus reduzierte Verbindung 3,4-Dihydro-2-chinolinon beschrieben worden (Johansen et al. 1997b). Der häufige Nachweis von Chinolinonen im Grundwasser teerölbelasteter Standorte korreliert mit den Ergebnissen dieser Laborversuche (Pereira et al., 1983 und 1987, Johansen et al., 1997a, Mundt and Hollender, 2005, Neuwoehner et al., 2008).

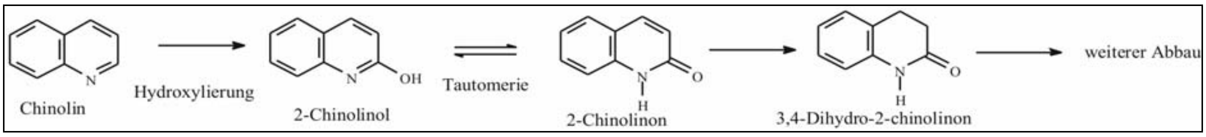


Abbildung 9: Anaerober Abbau von Chinolin durch *Desulfobacterium indolicum* unter sulfatreduzierenden Bedingungen (Johansen et al., 1997b)

In Übereinstimmung mit diesem Transformationsmechanismus zeigen die meisten Untersuchungen, die sich mit dem anaeroben Abbau von methylierten Chinolinen beschäftigten, das gleiche Bild. Derivate, in denen die Position 2 methyliert ist, wie 2-Methylchinolin, 2,4-, 2,6-, 2,7-, 2,8-Dimethylchinoline, werden nicht umgesetzt (Johansen et al., 1997b, Liu et al., 1994b, Pereira et al., 1987, Reineke et al., 2008).

Für 3-, 4-, 6- und 8-Methylchinolin zeigte sich unter denitrifizierenden und sulfatreduzierenden Bedingungen ein Umsatz zu den jeweiligen Methyl-2-chinolinonen. Über einen weiteren Umsatz wird bisher nur selten berichtet, wobei auch hier die Bildung von Methyl-dihydro-2-chinolinonen in Analogie zu Chinolinabbau beschrieben wurde (Johansen et al., 1997b). Hohe Konzentrationen an Methyl-2-chinolinonen sowie Methyl-dihydro-2-chinolinonen konnten an teerölbelasteten Standorten nachgewiesen werden (Reineke et al., 2007).

Weiter wurden N- und O-Methylierungen der verschiedenen Chinolinderivate unter methanogenen Bedingungen beobachtet (Pereira et al., 1987), wobei isomere methylierte sowie methoxylierte Chinolinverbindungen auch im Feld gefunden wurden.

Der erste Schritt des anaeroben Abbaus von Isochinolin erfolgt in Analogie zum Chinolinabbau durch eine Hydroxylierung, benachbart zum N-Heteroatom. 1-Isochinolinon wurde als Metabolit und auch im Grundwasser nachgewiesen (Johansen et al., 1997a, Pereira et al., 1987).

Der Abbau des deutlich stärker sorptiven und damit weniger bioverfügbaren Carbazols wurde bislang nur unter methanogenen Bedingungen beobachtet, wobei keine Abbauprodukte identifiziert wurden (Pereira et al., 1987). In anderen Untersuchungen erwies sich Carbazol als nicht abbaubar (Liu et al., 1994a, Dyreborg et al., 1997). Der Umsatz von Acridin zu 9-Acridinon wurde abgeleitet aus im späteren Abbauweg identifizierten Metaboliten (Knezovich, 1990).

E1.2.2 S-haltige Heterozyklen

Der Abbau von S-Heterozyklen wurde sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen vielfach untersucht. Dennoch sind die Anzahl der isolierten Bakterien und die Erkenntnisse über Abbauwege recht gering.

E1.2.2.1 Aerober Abbau

Es wurde bisher noch kein Organismus isoliert, der die S-Heterozyklen Thiophen und Benzothiophen als einzige Kohlenstoff- und Energiequelle nutzen kann. Ein cometabolischer Abbau von Thiophen und Benzothiophen wurde jedoch häufiger beschrieben. In Gegenwart von Benzol als Co-Substrat traten Thiophensulfoxiddimere als Produkte des cometabolischen Umsatzes von Thiophen auf (Rivas et al., 2003). Beim cometabolischen Umsatz von Benzothiophen konnten Produkte des Angriffs auf den S- sowie auf den Benzolring beobachtet werden. Als Produkte wurden Benzothiophendiole und -dione identifiziert. Weiter konnten Produkte der S-Oxidation wie Benzothiophensulfoxid und -sulfon nachgewiesen werden (Kropp und Fedorak, 1998).

Die Nutzung von Dibenzothiophen als Kohlenstoff- und Energiequelle durch verschiedene aerobe Bakterien konnte im Gegensatz zu den 1- und 2-Ring-Heterocyclen Thiophen und Benzothiophen gezeigt werden. Der Abbau über den so genannten Kodama-Weg (s. Abbildung 10) entspricht in seiner Reaktionsfolge dem für PAK – wie Naphthalin – nachgewiesenen Abbauweg. Es entstehen Pyruvat, das als Wachstumssubstrat genutzt werden kann und 3-Hydroxy-2-formylbenzothiophen. Bisher wurde keine vollständige Mineralisierung des Gesamtmoleküls gezeigt, sodass wahrscheinlich nur Pyruvat zum Wachstum verwendet wird und somit keine Entschwefelung stattfindet.

Andere Organismen nutzen den Heterozyklus des Dibenzothiophens als einzige Schwefelquelle. Bei der so genannten Biodesulfurisation (s. Abbildung 11) wird das Schwefelatom in Dibenzothiophen durch drei Monooxygenaseschritte über das Dibenzothiophensulfoxid zu Dibenzothiophensulfon und weiter zu 2-(2´-Hydroxyphenyl)-benzolsulfinat oxidiert. Der Ringspaltung folgt eine Hydrolasereaktion, welche zur Bildung von 2-Hydroxybiphenyl und Sulfit führt. Sulfit wird spontan zu Sulfat oxidiert, welches dann als Schwefelquelle genutzt werden kann. Der beschriebene Abbauweg wurde bei einer Vielzahl von Bakterien nachgewiesen. Der Abbau ist jedoch nur zu erwarten, wenn keine andere Schwefelquelle, wie Sulfat, im Medium vorhanden ist, eine Situation, die selten in der Natur vorkommt.

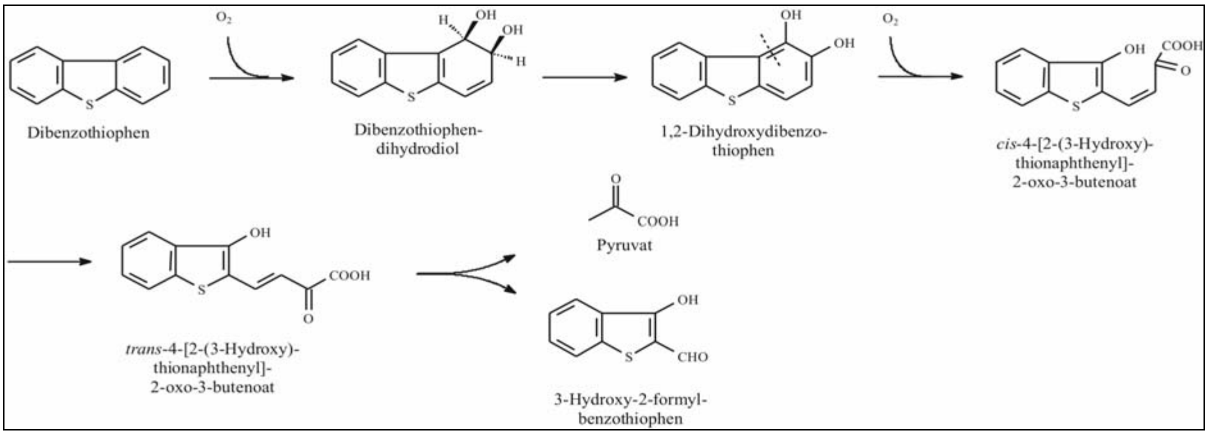


Abbildung 10: Kodama-Weg für den Abbau von Dibenzothiophen: Angriff auf den homozyklischen Ring (Bressler und Fedorak, 2001)

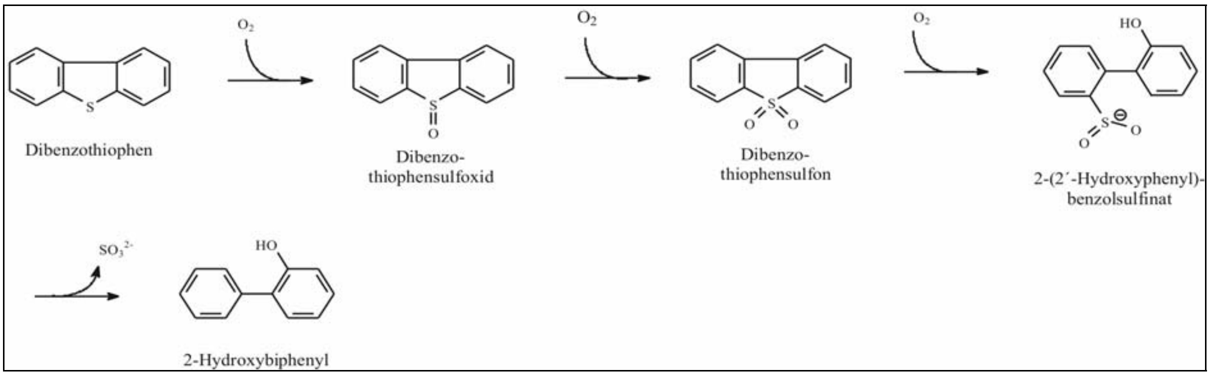


Abbildung 11: Biodesulfurisation von Dibenzothiophen: Oxidation des S-Heteroatoms (Bressler et al., 1998)

E1.2.2.2 Anaerober Abbau

Die Kenntnisse über den anaeroben mikrobiellen Abbau von Thiophen und Benzothiophen sind sehr gering. Bei einer unter sulfatreduzierenden Bedingungen wachsenden naphthalinabbauenden Anreicherungskultur wurde der cometabolische Umsatz von Benzothiophen zu Carboxybenzothiophenderivaten (2-Carboxybenzothiophen und 5-Carboxybenzothiophen, Dihydrocarboxybenzothiophen) beobachtet (Annweiler et al., 2001). Die Herkunft der Carboxylgruppe konnte durch Experimente mit ^{14}C-Hydrogencarbonat auf dieses zurückgeführt werden. Das Auftreten von 2- und 5-Carboxybenzothiophen zeigt eine nichtspezifische Reaktion an, die einen Angriff sowohl am Benzolring als auch am Thiophenring beinhaltet. Obwohl der Umsatz des Benzothiophens in den Laborversuchen nur gering und damit nicht effektiv war, wurden die beiden genannten Carboxybenzothiophene sowie auch die weiter reduzierte Verbindung Dihydrocarboxybenzothiophen im Grundwasser nachgewiesen, was die Relevanz dieser Transformation in der Umwelt unterstreicht (Annweiler et al., 2001, Griebler et al., 2004, Safinowski et al., 2006). Untersuchungen zum cometabolischen Abbau von Benzothiophen mit einer Naphthalin- und 2-Methylnaphthalin-abbauenden Reinkultur zeigten den Umsatz zu Benzothiophenmethylsuccinat und Benzothiophenmethylensuccinat in Analogie zum anaeroben Abbauweg der Naphthalinverbindungen (Safinowski et al., 2006).

E1.2.3 O-haltige Heterozyklen

E1.2.3.1 Aerober Abbau

Der aerobe Abbau von O-Heterozyklen wurde überwiegend anhand von Dibenzofuran und Dibenzodioxin untersucht. So ließen sich dibenzofuranabbauende Bakterien isolieren, anhand derer der Abbauweg charakterisiert werden konnte. Der Abbau von Dibenzofuran erfolgt in Analogie zum Abbauweg von Carbazol (s. Abbildung 8). 2-Hydroxydibenzofuran konnte in Abbauversuchen als Metabolit nachgewiesen werden (Harms et al., 1995). Für Xanthen wurde in Abbauversuchen ein Umsatz zu Xanthenon beobachtet (Käcker, 2000).

Für den Zwei-Ring-Heterozyklus Benzofuran wurde gezeigt, dass Mikroorganismen diese Verbindung in belastetem Grundwasser umsetzen. Cosubstrate wie Toluol, p- und m-Xylol, Naphthalin, 1-Methylnaphthalin steigerten dabei den Abbau (Dyreborg et al., 1996).

E1.2.3.2 Anaerober Abbau

Unter nitrat- und sulfatreduzierenden Bedingungen konnte in Ansätzen mit Standortbodenmaterial kein Abbau von Benzofuran festgestellt werden (Licht et al., 1996). Hiermit korreliert, dass Benzofuran und alkylierte Benzofurane häufig weit im Abstrom von Standorten gefunden werden (Johansen et al., 1997a, Zamifirescu und Grathwohl, 2001). Untersuchungen mit einer Naphthalin- und 2-Methylnaphthalin abbauenden sulfat-reduzierenden Reinkultur zeigten jedoch den cometabolischen Umsatz von Benzofuran zu 2 Isomeren der Benzofurancarbonsäure, die auch an einem teerölbelasteten Standort nachgewiesen werden konnten (Safinowski et al., 2006).

Der Abbau der monoaromatischen Verbindungen Furan und 2-Methylfuran wurde unter methanogenen und sulfatreduzierenden Bedingungen beobachtet, wobei bislang keine Metabolite identifiziert worden sind (Kuhn und Suflita, 1989).

E1.3 Literatur Anhang 1.1 und Anhang 1.2

Annweiler, E., Materna, A., Safinowski, M., Kappler, A., Richnow, H. H., Michaelis, W., Meckenstock, R. U. (2000): Anaerobic degradation of 2-methylnaphthalene by a sulfate-reducing enrichment culture. Appl. Environ. Microbiol. 66:5329-5333.

Annweiler, E., Michaelis, W., Meckenstock, R. U. (2001): Anaerobic cometabolic conversion of benzothiophene by a sulfate-reducing enrichment culture and in a tar-oil-contaminated aquifer. Appl. Environ. Microbiol. 67:5077-5083.

Annweiler, E., Michaelis, W., Meckenstock, R. U. (2002): Identical ring cleavage products during anaerobic degradation of naphthalene, 2-methylnaphthalene, and tetralin indicate a new metabolic pathway. Appl. Environ. Microbiol. 68:852-858.

Beller, H. R. (2000): Metabolic indicators for detecting in situ anaerobic alkylbenzene degradation. Biodegradation 11:125-139.

Bressler, D. C., Norman, J. A. Fedorak, P. M. (1998): Ring cleavage of sulphur heterocycles: how does it happen? Biodegradation 8:297-311.

Bressler, D. C., Fedorak, P. M. (2000): Bacterial metabolism of fluorene, dibenzofuran, dibenzothiophene, and carbazole. Can. J. Microbiol. 46:397-409.

Bressler, D. C., Fedorak, P. M. (2001): Purification, stability, and mineralization of 3-hydroxy-2-formylbenzothiophene, a metabolite of dibenzothiophene. Appl. Environ. Microbiol. 67:821-826.

Dyreborg, S., Arvin, E., Broholm, K., Christensen, J. (1996): Biodegradation of thiophene, benzothiophene and benzofuran with eight different primary substrates. Environ. Toxicol. Chem. 5:2290-2292.

Dyreborg, S., Arvin, E., Broholm, K. (1996): Effects of creosote compounds on the aerobic bio-degradation of benzene. Biodegradation 7:191-201.

Dyreborg, S., Arvin, E., Broholm, K. (1997): Biodegradation of NSO-compounds under different redox-conditions. J. Contam. Hydrol. 25:177-197.

Eaton, R. W., Chapman, P. J. (1992): Bacterial metabolism of naphthalene: Construction and use of recombinant bacteria to study ring cleavage of 1,2-dihydroxynaphthalene and subsequent reactions. J. Bacteriol. 174:7542-7554.

Fetzner, S. (1998): Bacterial degradation of pyridine, indole, quinoline, and their derivatives under different redox conditions. Appl. Microbiol. Biotechnol. 49:237-250.

Gieg, L. M., Suflita, J. M. (2002): Detection of anaerobic metabolites of saturated and aromatic hydrocarbons in petroleum-contaminated aquifers. Environ. Sci. Technol. 36:3755-3762.

Griebler, C., Safinowski, M., Vieth, A., Richnow, H. H., Meckenstock, R. U. (2004): Combined application of stable carbon isotope analysis and specific metabolites determination for assessing in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a tar oil-contaminated aquifer. Environ. Sci. Technol. 38:617-631.

Habe, H., Omori, T. (2003): Genetics of polycyclic aromatic hydrocarbons metabolism in diverse aerobic bacteria. Biosci. Biotechnol. Biochem. 67:225-243.

Harms, H., Wilkes, H., Wittich, R.-M., Fortnagel, P. (1995): Metabolism of hydroxydibenzofurans, methoxydibenzofurans, acetoxydibenzofurans, and nitrodibenzofurans by Sphingomonas sp. strain HH 69. Appl. Environ. Microbiol. 61:2499-2505.

Harwood, C. S., Burchardt, G., Herrmann, H., Fuchs, G. (1999): Anaerobic metabolism of aromatic compounds via the benzoyl-CoA pathway. FEMS Microbiol. Rev. 22:439-458.

Heider, J., Spormann, A. M., Beller, H. R., Widdel, F. (1999): Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons. FEMS Microbiol. Rev. 22:459-473.

Johansen, S. S., Hansen, A. B., Mosbaek, H. Arvin, E. (1997a): Identification of heteroaromatic and other organic compounds in ground water at creosote-contaminated sites in Denmark. Ground Water Monit. Remediat. 17:106-115.

Johansen, S. S., Licht, D., Arvin, E., Mosbaek, H., Hansen, A. B. (1997b): Metabolic pathways of quinoline, indole and their methylated analogs by Desulfobacterium indolicum (DSM 3383). Appl. Microbiol. Biotechnol. 47:292-300.

Käcker, T. (2000): Bildung und Verbleib von PAK-Abbauprodukten in einfach- und mischkontaminierten Bodenmaterialien - Einfluß von Schwermetallen auf den PAK-Abbau und 13C - CPMAS-NMR-Studien an PAK/Huminstoff-Komplexen. Dissertation; Universität Hamburg.

Knezovich, J. P., Bisphop, D. J., Kulp, T. J. (1990): Anaerobic microbial degradation of acridine and the application of remote fiber spectroscopy to monitor the transformation process. Environ. Toxicol. Chem. 9:1235-1243.

Kropp, K. G., Fedorak, P. M. (1998): A review of the occurrence, toxicity, and biodegradation of condensed thiophenes found in petroleum. Can. J. Microbiol. 44:605-622.

Kuhn, E. P., Suflita, J. M. (1989): Microbial degradation of nitrogen, oxygen and sulphur heterocyclic compounds under anaerobic conditions: studies with aquifer samples. Environ. Toxicol. Chem. 8:1149-1158.

Licht, D., Ahring, B. K., Arvin, E. (1996): Effects of electron acceptors, reducing agents, and toxic metabolites on anaerobic degradation of heterocyclic compounds. Biodegradation 7:83-90.

Liu, S. M., Jones, W. J., Rogers, J. E. (1994a): Influence of redox potential on the anaerobic biotransformation of nitrogen-heterocyclic compounds in anoxic freshwater sediments. Appl. Microbiol. Biotechnol. 41:717-724.

Liu, S. M., Jones, W. J., Rogers, J. E. (1994b): Biotransformation of quinoline and methylquinolines in anoxic freshwater sediment. Biodegradation 5:113-120.

Meyer, S., Steinhart, H. (1999). Effects of heterocyclic PAHs (N,S,O) on the biodegradation of typical tar oil PAHs in a soil/compost mixture. Chemosphere 40:359-367.

Mundt, M., Althoff, K., Dott, W., Hollender, J. (2003): Microbial degradation of tar oil compounds under different redox conditions. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 31:204-212.

Mundt, M., Hollender, J. (2005): Simultaneous determination of NSO-heterocycles, homocycles and their metabolites in groundwater of tar oil contaminated sites using LC with diode array UV and fluorescence detection. J. Chromatogr. A. 1065:211-218.

Neuwöhner, J., A-K. Reineke, J. Hollender, A. Eisentraeger. 2008. Quinoline and hydroxylated derivatives: occurrence at the field site and ecotoxic effects, Ecotox. Environ. Safety, Doi10:1016/j.ecoenv.2008.04.012.

Nojiri, H., Omori T. (2002): Molecular bases of aerobic bacterial degradation of dioxins: Involvement of angular dioxygenation. Biosci. Biotechnol. Biochem. 66:2001-2016.

Overhage, J., Sielker, S., Homburg, S., Parschat, K., Fetzner, S. (2005): Identification of large linear plasmids in Arthrobacter spp. encoding the degradation of quinaldine to anthranilate. Microbiology 151:491-500.

Pereira, W. E., Rostad, C. E., Garbarino, J. R., Hult, M. F. (1983): Groundwater contamination by organic bases derived from coal-tar wastes. Environ. Toxicol. Chem. 21:283-294.

Pereira, W. E., Rostad, C. E., Leiker, T. J., Updegraff, D. M., Bennett, J. L. (1988): Microbial hydroxylation of quinoline in contaminated groundwater: Evidence for incorporation of oxygen atom of water. Appl. Environ. Microbiol. 54:827-829.

Pereira, W. E., Rostad, C. E., Updegraff, D. M., Bennett, J. L. (1987): Fate and movement of azaarenes and their anaerobic biotransformation products in an aquifer contaminated by wood-treatment chemicals. Environ. Toxicol. Chem. 6:163-176.

Reineke, A.-K., Göen, T., Preiss, A, Hollender, J. (2007): Quinoline and derivatives at a tar oil contaminated site: hydroxylated products as indicator for natural attenuation? Environ. Sci.Technol. 41: 5314-5322.

Reineke, A., A. Preiss, M. Elend, M., J. Hollender. 2008. Detection of methylquinoline transformation products in microcosm experiments and in tar oil contaminated groundwater using LC-NMR. Chemosphere 70: 2118-2126.

Rivas, I. M., Mosbaek, H., Arvin, E. (2003): Product from thiophene by a mixed bacterial culture. Influence of benzene as growth substrate. Water Res. 37:3047-3053.

Selifonov, S. A., Chapman, P. J., Akkerman, S. B., Gurst, J. E., Bortiatynski, J. M., Nanny, M. A., Hatcher, P. G. (1998): Use of 13C nuclear magnetic resonance to access fossil fuel biodegradation: Fate of [1-13C]acenaphthene in creosote polycyclic aromatic compounds mixtures degraded by bacteria. Appl. Environ. Microbiol. 64:1447-1453.

Safinowski, M., Griebler, C., Meckenstock, R. U. (2006): Anaerobic cometabolic transformation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons: evidence from laboratory and field studies. Environ. Sci. Technol. 40:4165-4173.

Safinowski , M., R.U. Meckenstock. 2006. Methylation is the initial reaction in anaerobic naphthalene degradation by a sulphate-reducing enrichment culture. Envrion. Mecrobiol. 8:347-352.

Wittich, R.-M. (1998): Degradation of dioxin-like compounds by microorganisms. Appl. Microbiol. Biotechnol. 49:489-499.

Zamifirescu, D., Grathwohl, P. (2001):. Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site. J. Contam. Hydrol. 53:407-427.

Zhang, X., Young, L. Y. (1997): Carboxylation as an initial reaction in the anaerobic metabolism of naphthalene and phenanthrene by sulfidogenic consortia. Appl. Environ. Microbiol. 63:4759-476.

Zwiener, C., Ohlenbusch, G. Frimmel, F. H. (2002): Analysis and occurrence of nitrogen-heterocyclic and polyaromatic compounds and their transformation products in the subsurface at a contaminated site. In: Geochemical processes in soil and groundwater. H. D. Schulz, A. Hadeler, eds., Wiley-VCH, Weinheim pp. 224-238.

E2 Nachgewiesene Teerölmetabolite

Bewertungsrelevant sind biologische Transformationsprodukte nur dann, wenn sie nachweislich im Grundwasser akkumulieren. In Tabelle 1 und Tabelle 2 sind an teerölkontaminierten Standorten in einer Konzentration von mehr als 1 µg/l nachgewiesene Metabolite von PAK bzw. NSO-HET aufgelistet. Die Substanzen in diesen beiden Tabellen sind dabei nicht als Prioritärsubstanzen zu verstehen; stattdessen gilt deren analytisches Auffinden als ein qualitativer Nachweis für einen mikrobiologischen in-situ-Abbau. Eine Quantifizierung des Abbaus ist aber aufgrund der Unspezifität einiger Metabolite (nicht jeder Metabolit kann definitiv einer Ausgangssubstanz zugeordnet werden) und der nicht vorhandenen Korrelation gefundener Metabolitenkonzentrationen zu Umsatzraten bzw. der Biomasse nicht möglich. Angaben zur Toxizität sind bei den Metaboliten nicht möglich, da hierzu bisher keine Untersuchungen bzw. kaum geeignete Daten aus der Literatur vorliegen.

Tabelle 1: Übersicht über bekannte Metabolite von PAK im Grundwasser teerölkontaminierter Standorte (an den untersuchten Standorten nachgewiesene Konzentrationen von mehr als 1 µg/l)

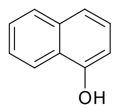
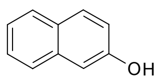
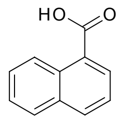
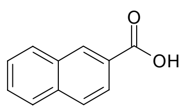
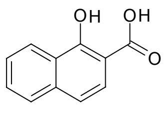
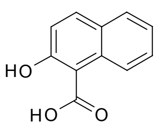
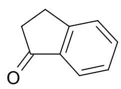
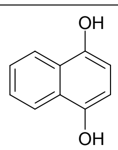
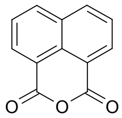
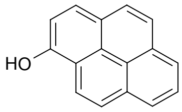
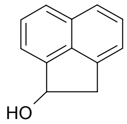
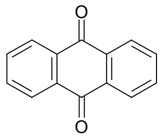
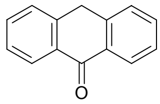
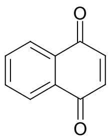
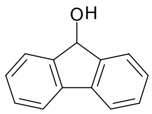
Nr.	Verbindung [CAS-Nr.]	Strukturformel	S[1] [mg/l]	log K_{OW}	Ausgangs-substanzen
1	1-Naphthol (1-Hydroxynaphthalin) [90-15-3]		866	2,85	im Teeröl 0,03 % [2,3]
2	2-Naphthol (2-Hydroxynaphthalin) [135-19-3]		755	2,7	im Teeröl 0,04 % [2] 0,03 % [3]
3	1-Naphtoesäure (Naphthalin-1-carbonsäure) [86-55-5]		860	3,1	1-Methylnaphthalin
4	2-Naphtoesäure (Naphthalin-2-carbonsäure) [93-09-4]		47	3,28	Naphthalin, 2-Methylnaphthalin
5	1-Hydroxy-2-naphthoesäure (1-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure) [86-48-6]		230 [4]	3,42	Naphthalin, 2-Methylnaphthalin
6	2-Hydroxy-1-naphthoesäure (2-Hydroxynaphthalin-1-carbonsäure) [2283-08-1]		140	3,42	1-Methyl-naphthalin
7	1-Indanon [83-33-0]		6500	2,11	Indan
8	Naphthalindiol [571-60-8]		6190	1,9	Naphthalin

Tabelle 1 (Forts.): Übersicht über bekannte Metabolite von PAK im Grundwasser teerölkontaminierter Standorte (an den untersuchten Standorten nachgewiesene Konzentrationen von mehr als 1 µg/l)

Nr.	Verbindung [CAS-Nr.]	Strukturformel	S[1] [mg/l]	log K_{OW}	Ausgangs-substanzen
9	1,8-Naphthoesäureanhydrid [81-84-5]		1000	3,24	Naphthalin
10	Pyrenol [5315-79-7]		k.A.	4,7	Pyren
11	Acenaphthenol [6306-07-6]		k.A.	2,4	
12	Anthrachinon [84-65-1]		1,35	3,39	
13	Anthron [90-44-8]		4,6	3,66	
14	1,4-Naphthochinon [130-15-4]		668	1,71	
15	9-OH-Fluoren (Fluorenol) [1689-64-1]		131	2,71	ca. 0,02 %[2]

1 Wasserlöslichkeit bei 25°C
2 Teeröltyp WEI B
3 Teeröltyp WEI C
4 berechnet

Tabelle 2: Metabolite von NSO-Heterozyklen im Grundwasser teerölkontaminierter Standorte (an den untersuchten Standorten nachgewiesene Konzentrationen von mehr als 1 µg/l). Prioritäre NSO-Heterozyklen-Metabolite sind fett dargestellt

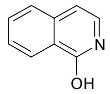
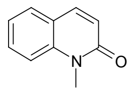
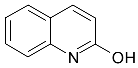
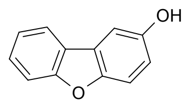
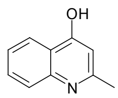
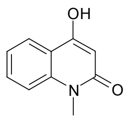
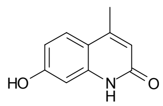
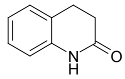
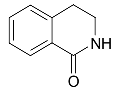
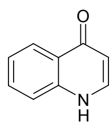
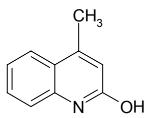
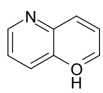
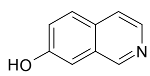
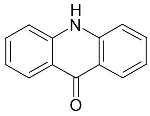
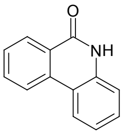
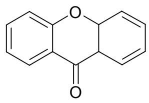
Nr.	**Verbindung [CAS Nr.]**	**Strukturformel**	**S[1] [mg/l]**	**log K_{OW}**	**Ausgangs-substanzen**
1	1-Hydroxyisochinolin/ 1-Isochinolinon [491-30-5]		480	1,42	Isochinolin
2	1-Methyl-2-chinolinon/ 1-Methyl-2-hydroxychinolin [606-43-9]		4.980	1,45	1-Methylchinolin
4	2-Hydroxychinolin 2-Chinolinon [59-31-4]		1.050	1,26	Chinolin
5	2-Hydroxydibenzofuran [86-77-1]		0,66	3,57	Dibenzofuran
6	2-Methyl-4-chinolinon/ 2-Methyl-4-hydroxychinolin [607-67-0]		900	2,21	2-Methylchinolin
7	4-Hydroxy-1-methylchinolin-2-on [1677-46-9]		438	2,48	1-Methylchinolin
8	7-Hydroxy-4-methylchinolin-2-on [20513-71-7]		1.685	2,48	4-Methylchinolin
9	3,4-Dihydrochinolinon [553-03-7]		5.598	1,34	Chinolin
10	3,4-Dihydroisochinolinon [1196-38-9]		3.110	1,64	Isochinolin
11	4-Hydroxychinolin/ 4-Chinolinon [529-37-3]		6.300	0,61	Chinolin
12	4-Methyl-2-hydroxychinolin/ 4-Methyl-2-chinolinon [607-66-9]		1.760	1,70	4-Methylchinolin
13	5-Hydroxychinolin 5-Chinolinon [578-67-6]		420	1,85	Chinolin
14	7-Hydroxyisochinolin/ 7-Isochinolinon [7651-83-4]		675	1,66	Isochinolin

Tabelle 2 (Forts.): Metabolite von NSO-Heterozyklen im Grundwasser teerölkontaminierter Standorte (an den untersuchten Standorten nachgewiesene Konzentrationen von mehr als 1 µg/l). Prioritäre NSO-Heterozyklen-Metabolite sind fett dargestellt

Nr.	**Verbindung [CAS Nr.]**	**Strukturformel**	**S[1] [mg/l]**	**log K_{OW}**	**Ausgangs-substanzen**
15	Acridinon [578-95-0]		1,4	2,96	Acridin
16	Phenanthridinon [1015-89-0]		280	2,81	Phenanthridin
17	Xanthenon [90-47-1]		4,52	3,39	Xanthen

1 Wasserlöslichkeit

E3 Ergebnisse der Untersuchungen zur Ökotoxizität der NSO-Heterozyklen

Tabelle 1: Ökotoxizitäten der untersuchten prioritären NSO-Heterozyklen sowie vergleichend von Naphthalin und Benzo[*a*]pyren (Zahlen ohne Literaturangabe wurden mit dem Programm EPI Suite™, USEPA 2000, ermittelt)

Nr.	Verbindung [CAS-Nr.]	LC_{50} Fisch[1] [mg/l]	LC_{50} Fischei[2] [mg/l]	LC_{50} Daphnie[2] [mg/l]	EC_{50} Alge[1] [mg/l]	EC_{50} Leucht-bakterie[3] [mg/l]
1	Acridinon [578-95-0]	8,71	k.A.	4,76	17,5	k.A.
2	Benzofuran [271-89-6]	14,0 [12]	1,79 [5]	30,3 2,1 [10]	19,5	3,49 [4] 6,22 [5]
3	Benzothiophen [95-15-8]	13,6 [13]	0,29 [5]	2,9	8,86	1,7 [6] 0,88 [5]
4	Carbazol [86-74-8]	0,93	0,7 [5]	10,1 3,4 [10]	6,77 32,0 [10]	10,6 [4] 0,31 [5]
5	Chinolin [91-22-5]	7,5	13,36 [5]	76,5 11 [10]	60,9 [10]	2,62 [5] 0,36 [6]
6	Chinolinone [59-31-4]	11,9	k.A.	5,31	106	1,0 [4]
7	Dibenzofuran [132-64-9]	1,05	0,4 [5]	1,7 0,6 [10]	1,5	1,08 [5] 0,86 [6]
8	Dimethylbenzo-furane [3782-00-1]	k.A.	0,32 [5]	3,82 6,2 [10]	2,62	5,14 [5]
9	Dimethylchinoline [1198-37-4]	7,96	k.A.	9,29	6,24	2,38 15,0 [4] 22,2 [4]
10	Hydroxybiphenyl [90-43-7]	2,74	k.A.	3,0	k.A	2,05 [4]
11	Isochinolin [119-65-3]	14	k.A.	25	8,77	2,19 [4]
12	Isochinolinone [491-30-5]	377	k.A.	389	235	k.A.
13	Methylbenzo-furane [4265-25-2]	k.A.	3,24 [5]	10,7 7,4 [10]	7,12	3,1 [5]
14	Methylbenzothio-phene [1455-18-1]	3,92	k.A.	4,67	3,19	k.A.
15	Methylchinoline [91-63-4]	k.A.	2,17 [5]	11 8,6 [10]	33,2 [10)]	2,79 [4] 0,82 [5]
16	Methylchinolinone [607-66-9]	17,4	k.A.	7,03	51,5	k.A.

Tabelle 1 (Forts.): Ökotoxizitäten der untersuchten prioritären NSO-Heterozyklen sowie vergleichend von Naphthalin und Benzo[*a*]pyren (Zahlen ohne Literaturangabe wurden mit dem Programm EPI Suite™, USEPA 2000, ermittelt)

Nr.	Verbindung [CAS-Nr.]	LC_{50} Fisch[1] [mg/l]	LC_{50} Fischei[2] [mg/l]	LC_{50} Daphnie[2] [mg/l]	EC_{50} Alge[1] [mg/l]	EC_{50} Leucht-bakterie[3] [mg/l]
17	Methyldibenzofurane [60826-62-2]	0,49	k.A.	0,62	0,45	k.A.
18	Methylisochinolin [1721-93-3]	23,8	k.A.	26,8	17,4	k.A.
19	Phenanthridinon [1015-89-0]	659	k.A.	672	404	k.A.
20	Xanthenon [90-47-1]	2,71	k.A.	3,23	2,23	7,46 [4]
21	Naphthalin [91-20-3]	1,99 [9]	0,11 [11)]	8,8 24 [9]	9,6 33 [8]	1,89 [7]
22	Benzo[a]pyren [50-32-8]	0,03	k.A.	0,04	k.A.	k.A.

k.A. keine Angaben verfügbar
1 Expositionsdauer 96 Stunden
2 Expositionsdauer 48 Stunden
3 Expositionsdauer 0,5 Stunden
4 Kaiser und Palbrica, 1991
5 Sagner et al., 2007
6 Seymour et al., 1997
7 Loibner et al., 2004
8 MERCK Sicherheitsdatenblatt
9 AlfaWeb Stoffdatenblätter
10 Eisenträger et al., 2008
11 Black et al., 1983
12 Geiger et al., 1988
13 Mass, 1990

Literatur

AlfaWeb Stoffdatenblätter

Black, J. A., Birge, W. J., Westerman, A. G., Francis, P. C. (1983): Comparative Aquatic Toxicology of Aromatic Hydrocarbons. Fund. Appl. Toxicol. 3, 353-358

Eisenträger, A., Brinkmann, C., Hollert, H., Sagner, A., Tiehm, A., Neuwoehner, J. (2008): Heterocyclic compounds: toxic effects using algae, daphnids and the salmonella/microsome test taking methodical quantitative aspects into account. Environ. Toxicol. Chem. in press

United States Environmental Protection Agency (2000): EPI Suite. Version 3.12 vom 17. August 2004. http://www.epa.gov/oppt/exposure/docs/episuitedl.htm.

Entwickelt von U.S. EPA, Office of Pollution Prevention Toxics und Syracuse Research Corporation.

Geiger, D. L., Call, D. J., Brooke, L. T. (1988): Acute Toxicities of organic Chemicals to Fathead Minnows (Pimephales promelas) 4. Center for Lake Superior Environmental Stud., Univ. of Wisconsin-Superior, Superior, WI I:355

Kaiser, K. L. E., Palabrica V. S. (1991): Photobacterium phosphoreum Toxicity Data Index. Water Pollut. Res. J. Can. 26: 361-431.

Loibner, A. P., Szolar, O. H. J., Braun, R., Hirtmann, D. (2004): Toxicity Testing of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Lumitox®. Environ. Toxicol. Chem. 23, 557-564.

Maas, J. L. (1990): Toxicity Ressearch with Thiourea. Laboratory for Ecotoxicology, Institute for Inland Water Managment and Waste Water Treatment, Report No. AOCE: 4 p.

MERCK Sicherheitsdatenblätter

Sagner, A., Kraßnitzer, S., Hinger, G., Stiehl, K., Eisenträger, A., Hollert, H., Tiehm, A. (2007): Untersuchungen zur Ökotoxizität heterozyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (NSO-HET), Grundwasser, submitted

Seymour, D. T., Verbeek, A. G., Hrudey, S. E., Fedorak, P. M. (1997): Acute toxicity and aque-ous solubility of some condensed thiophenes and their microbial metabolites. Envi-ron. Toxicol. Chem. 16, 658-665

E4 Anwendung verschiedener ökotoxikologischer Testverfahren für NSO-HET

Da in der Literatur nur wenig über die Einstufung von Heterozyklen in Bezug auf Wirbeltiertoxizität, akuter Cytotoxizität, chronischer Toxizität oder Genotoxizität zu finden ist, wurden im Rahmen der zweiten Phase des Forschungsvorhabens 2.4b 15 NSO-HET mit 7 verschiedenen Testverfahren untersucht. Um eine Einstufung von NSO-HET aufgrund ihrer chemischen Strukturen zu verbessern, wurden NSO-HET Strukturanaloga mit verschiedenen Alkylierungsstufen ausgesucht. Ziele der Untersuchungen waren:

- relevante Testverfahren zur Bestimmung der Toxizität, Kanzerogenität und damit der Relevanz der NSO-HET vergleichend anzuwenden,
- die Testverfahren hinsichtlich ihrer Eignung für Feldproben zu bewerten.

E4.1 Toxikologische Verfahren

Der Lumineszenz-Hemmtest

Dieser Test (EN ISO 11348-3) basiert auf der Abschwächung der Lichtemission von Leuchtbakterien infolge einer Schadstoffexposition von 30 min.

Algentoxizität

Der Desmodesmus subspicatus-Zellvermehrungshemmtet nach DIN EN ISO 8692 (2005) beruht auf der Hemmung der Zellvermehrung der Alge nach 72 h.

Der Daphnien-Schwimmfähigkeitstest

Dieser Test nach ISO 6341 (1996) beruht auf der Hemmung der Schwimmfähigkeit von *Daphnia magna* aufgrund von Schadstoffexposition nach 24 bzw. 48 h.

Embryo-Toxtest

Die Embryotoxikologie (DIN 38415-6, 2001) beinhaltet mikroskopische Untersuchungen an embryonalen und larvalen Entwicklungsstadien von Fischen, die mit Schadstoffen für 48 h inkubiert wurden.

Akuter Cytotoxizitätstest mit Neutralrot (NR-Test)

Beim Neutralrot-Test werden Zellen mit verschiedenen Konzentrationen einer Probe inkubiert und nach einer Inkubationszeit von 48 Stunden wird die Vitalität der Zellen ermittelt.

Ames-Test (Mutagenitätstest)

In diesem Test nach ISO 16240 (2005) werden Bakterienstämme der Art *Salmonella typhimurium* verwendet, die durch Mutation die Fähigkeit verloren haben, die Aminosäure Histidin zu synthetisieren. Mutagene Substanzen können Rückmutationen induzieren, sodass in den Bakterien die Histidin-Synthese wieder erfolgt.

Comet-Assey zum Nachweis von Genotoxizität

Dieser Test erlaubt es, DNA-Schäden auf dem Niveau von Einzelzellen zu detektieren. Er ist eine Ergänzung zum Ames-Test, da dieser zunächst nur etwas über die Genotoxizität gegenüber prokaryontischen Zellen auszusagen vermag.

EROD (7-Ethoxyresorufin-O-Deethylase Assay)

Der EROD Assay basiert auf der biologischen Antwort des Ah-Rezeptors für Substanzen, die strukturelle Ähnlichkeiten mit den Dioxinen aufweisen.

E4.2 Empfindlichkeit der angewendeten Testsysteme

Beim Vergleich der unterschiedlichen Testsysteme gegenüber den NSO-HET haben sich alle In Vivo-Testsysteme als deutlich empfindlicher erwiesen als der In Vitro-Test (Neutralrot-Assay). Innerhalb der In Vivo-Testsysteme zeigte der Leuchtbakterienhemmtest die höchste gemessene Empfindlichkeit bei Dibenzothiophen, das mit einem EC_{50} von 0,02 mg/l eine Zehnerpotenz empfindlicher war als alle anderen gemessenen EC_{50}-Werte. Bezogen auf alle untersuchten Substanzen erwiesen sich der Leuchtbakterienhemmtest und der Fischei-Test mit 6 bzw. 8 NSO-HET mit einem EC_{50}-Wert <1 mg/l als am empfindlichsten (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Empfindlichkeiten der einzelnen Testsysteme zur akuten Toxizität

Test	niedrigster EC_{50}-Wert	Anzahl der NSO-HET <1 mg/l
Leuchtbakterienhemmtest	0,02 mg/l	6 NSO-HET
Fischei-Test	0,25 mg/l	8 NSO-HET
Daphnien-Test	0,2 mg/l	2 NSO-HET
Algen-Test	2 mg/l	0 NSO-HET

Vogel et al. (2000) untersuchten Eluate aus Industrieabfällen mit sieben verschiedenen Testsystemen. Es zeigte sich folgende Reihenfolge. Leuchtbakterienhemmtest > Wasserlinse > Bakterienwachstum > Fischei-Test > Daphnien-Test > Algentest > Fischtest. Damit fanden sie bei ihrer Untersuchung dieselbe Reihenfolge, die auch in den eigenen Tests ermittelt wurde. Auch im Forschungs- und Entwicklungsvorhaben „Untersuchung, Bewertung und Verminderung von Emissionen ausgewählter, die Gewässerbeschaffenheit beeinträchtigender Abwasserinhaltstoffe im Freistaat Sachsen“ wurde festgestellt, dass der Leuchtbakterien-Test empfindlicher als die anderen Biotests ist. Danach folgten der Daphnien-Test, der Fischtest und der Fischei-Test, die alle gleich empfindlich waren. Auch hier war der Algen-Test der unempfindlichste Test.

Anhand ihrer Empfindlichkeit erscheinen der Leuchtbakterienhemmtest, Fischei-Test und Daphnien-Test als am besten geeignet für eine Überwachung von NSO-HET. Es erscheint jedoch zweckmäßig, generell Tests zu benutzen, bei denen Flüchtigkeit und Sorption eine geringe Rolle spielen. Da der Leuchtbakterienhemmtest nur eine Dauer von 30 min hat und zudem in Glasgefäßen durchgeführt wird, bietet er sich beim Einsatz von kontaminierten Grundwässern an, die flüchtige oder sorptive Substanzen beinhalten.

Alle Testsysteme, die zur Detektion von genotoxischen oder mutagenen Schäden eingesetzt wurden, sind eher unempfindlich. In keinem der Tests konnten mutagene oder genotoxische Wirkungen im unteren mg/l-Bereich nachgewiesen werden. Auch ein Nachweis der Dioxin-ähnlichen Wirksamkeit ist nur in höheren Konzentrationsbereichen möglich. Der Nachweis von Mutagenität, Genotoxizität oder Dioxin-ähnlicher Wirksamkeit im weiteren Abstrom eines Schadensherds nach einer Aufkonzentrierung von Grundwasserproben erscheint aber möglich. Hierbei müsste jedoch sichergestellt werden, dass z.B. leichtflüchtige Stoffanteile nicht verloren gehen.

Teil E: Anhang

Literatur

Vogel, U., Brackemann, H., Hahan, J. (2000): Der Einsatz biologischer Testverfahren zur Bewertung des Wassergefährdungspotenzials verschiedener Abfälle. Vom Wasser, 94, 74-93

Roth, P., Dietzmann, D., Biermann, U. (2003): Untersuchung, Bewertung und Verminderung von Emissionen ausgewählter, die Gewässerbeschaffenheit beeinträchtigender Abwasserinhaltstoffe im Freistaat Sachsen. Teilprojekt 3: Erfassung der Gehalte und Wirkungen gefährlicher Stoffe in Abwassereinleitungen – Studie über effektbezogene Abwasseruntersuchungen von ausgewählten Abwasserdirekteinleitungen im Freistaat Sachsen. Abschlussbericht Nr.: 208/03, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie

E5 Darstellung ausgewählter Methoden

Nachfolgend werden die im Themenverbund 2 angewendeten und (weiter-)entwickelten Methoden zur Beurteilung des Rückhalts und Abbaus näher vorgestellt.

E5.1 Nachweis von Teerölmetaboliten im Grundwasser

Der Nachweis von Metaboliten des Abbaus von PAK sowie von Heterozyklen stellt eine Möglichkeit dar, im Untergrund ablaufende mikrobielle Abbauprozesse aufzuzeigen. Metabolite können jedoch nur sinnvoll als Beweis für den Abbau der ursprünglichen Substanz herangezogen werden, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind: Ein Metabolit stellt einen idealen Indikator für den biologischen Abbau in-situ dar, wenn eine eindeutige Relation zum Metabolismus der Zielsubstanz besteht, d.h. die Verbindung sollte nicht natürlich vorkommen oder kommerziell produziert werden. Der entstehende Metabolit sollte stabil genug sein, um einen analytischen Nachweis zu ermöglichen; er sollte besser ein Intermediat des Metabolismus sein als ein Produkt des cometabolischen Abbaus oder ein Endprodukt, welches nicht weiter umgesetzt wird (Beller, 2000). Damit ein analytischer Nachweis im Grundwasser erfolgen kann, muss als weitere Voraussetzung die Freisetzung der Verbindung aus der Bakterienzelle in das umgebende Medium gegeben sein.

Im Falle von Teerölkomponenten ist zu klären, ob der Ursprung der als Metabolite identifizierten Verbindungen nur der mikrobielle Metabolismus sein kann, oder ob diese Verbindung nicht schon in der Ausgangszusammensetzung des in den Untergrund gelangten Teeröls enthalten sein kann. Im Falle der Hydroxychinoline hat sich herausgestellt, dass diese sowohl mikrobiell entstehen, aber auch schon in Teerprodukten enthalten sein können (Reineke et al., 2007). Aus dem alleinigen Vorhandensein von Hydroxychinolinen an Standorten kann somit nicht eindeutig auf mikrobiologische Abbauprozesse im Grundwasser geschlossen werden. Als Ausweg wird vorgeschlagen, das Verhältnis zwischen Metabolit (Hydroxychinolin) und Ausgangsverbindung (Chinolin) zu bilden und dieses mit dem in Teerölen zu vergleichen. Erst wenn das Verhältnis im Grundwasser deutlich das Verhältnis in Teeröl überschreitet, kann dies eindeutig auf mikrobiellen Abbau zurückgeführt werden, unter der Voraussetzung, dass Parameter wie Sorption oder auch Verflüchtigung für beide Verbindungen ähnlich zu beurteilen sind. Diese Vorgehensweise sollte auch für weitere Verbindungen wie z.B. Acridin/Acridinon, Phenanthridin/Phenanthridinon, Dibenzothiophen/Hydroxybiphenyl angewendet werden.

In der folgenden Tabelle sind die bislang bekannten Metabolite des Abbaus oder cometabolischen Umsatzes von PAK und Heterozyklen aufgeführt, die bisher an teerölbelasteten Standorten nachgewiesen wurden. Chemisch-analytische Methoden zum Nachweis von Teerölmetaboliten sind im E6 dargestellt.

Tabelle 1: Zusammenstellung der in Abbauversuchen und an teerölbelasteten Standorten nachgewiesenen Metabolite der PAK und Heterozyklen

PAK-Metabolite		Heterozyklen-Metabolite	
Ausgangs-verbindung	**Metabolit**	**Ausgangs-verbindung**	**Metabolit**
		N-Heterozyklen	
Naphthalin	2-Naphthoat [1,2,3,4,5] Naphthyl-2-methylsuccinat [1,2,9] 1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthoat [6,7] 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthoat [6,7] 1-Naphthol [1,5] 2-Naphthol [1,5]	Chinolin	2-Chinolinon [1,3,5,8,9,10] Dihydro-2-chinolinon [1,2] 1-Methyl-2-chinolinon [6]
		Isochinolin	1-Isochinolinon [1,2,3,5,11]
		3-Methylchinolin	3-Methyl-2-chinolinon [2]
		4-Methylchinolin	4-Methyl-2-chinolinon [1,2,10] 1,4-Dimethyl-2-chinolinon [11]
2-Methyl-naphthalin	2-Naphthoat [1,3,5,6,7] Naphthyl-2-methylsuccinat [7,8,9] 1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthoat [6,7] 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthoat [6,7]	6-Methylchinolin	6-Methyl-2-chinolinon [2] 6-Methyldihydro-chinolinon [2]
		7-Methylchinolin	7-Methyl-2-chinolinon [2] 7-Methyl-dihydro-chinolinon [2]
Fluoren	1-Indanon [1,5,7] 9-Fluorenon [3] 2-Hydroxy-9-Fluorenon [3]	8-Methylchinolin	8-Methyl-2-chinolinon [2] 8-Methyldihydro-chinolinon [2]
		Phenanthridin	6(5H)-Phenanthridinon [1,11,12,13]
Acenaphthen	Acenaphthenoat [9] Acenaphthenol [1]	Acridin	9(10H)-Acridinon [1,3,4,11,12,13]

1 KORA - TP 2.1b, RWTH Aachen (M. Mundt, A.-K. Reineke, J. Hollender)
2 KORA - TP 2.6, Universität Lüneburg (D. Meyer, I. Schlangens, W. Ruck)
3 KORA - TP 2.4 b, TZW Karlsruhe (A. Sagner, A. Tiehm)
4 Gieg und Suflita, 2002
5 Griebler et al., 2004
6 Mundt et al., 2003
7 Safinowski et al., 2006
8 KORA - TP 2.1b und TP 5.4, RWTH Aachen (A.-K. Reineke, J. Hollender) und Fraunhofer Institut Hannover (A. Preiß)
9 Johansen et al., 1997a
10 Pereira et al., 1987
11 KORA - TP 2.4a, Universität Tübingen (T. Wendel)
12 Zwiener et al., 2002
13 Mundt und Hollender, 2005

Tabelle 1 (Forts.): Zusammenstellung der in Abbauversuchen und an teerölbelasteten Standorten nachgewiesenen Metabolite der PAK und Heterozyklen

PAK-Metabolite		Heterozyklen-Metabolite	
Ausgangsverbindung	**Metabolit**	**Ausgangs-verbindung**	**Metabolit**
		S-Heterozyklen	
Acenaphthylen	Acenaphthylenoat [3]	Benzothiophen	2-Carboxybenzothiophen [1,2,3] 5-Carboxybenzothiophen [1,2,4] Dihydrocarboxybenzo-thiophen [2,4,5]
Inden	1-Indanon [1,5,7] Indenoat (2 Isomere)	Dibenzothiophen	Dibenzothiophensulfon [6] 2-Hydroxybiphenyl [3,7]
		O-Heterozyklen	
		Benzofuran	Benzofurancarbonsäure (2 Isomere) [3]
		9H-Xanthen	Xanthenon
		Dibenzofuran	2-Hydroxydibenzofuran [8]

1 Safinowski et al., 2006
2 Johansen et al., 1997a
3 Annweiler et al., 2001
4 Gieg und Suflita, 2002
5 KORA - TP 2.6, Universität Lüneburg (D. Meyer, I. Schlangens, W. Ruck)
6 Pereira et al., 1987
7 KORA - TP 2.4 b, TZW Karlsruhe (A. Sagner, A. Tiehm)
8 KORA - TP 2.1b und TP 5.4, RWTH Aachen (A.-K. Reineke, J. Hollender) und Fraunhofer Institut Hannover (A. Preiß)

E5.2 Stoffbezogene chemisch-analytische Methoden

Die innerhalb des KORA-Förderschwerpunktes entwickelten Methoden werden hier kurz vorgestellt. Weiterhin sind in diesem Leitfaden die in den Projekten angewendeten Standard-arbeitsanweisungen dokumentiert. Diese müssen an die jeweiligen Bedingungen der Labore angepasst und eingearbeitet werden.

Zur analytischen Quantifizierung der NSO-heterozyklischen Prioritärsubstanzen können im Routinefall sowohl GC-MS als auch HPLC mit DAD- oder MS(-MS)-Detektor angewendet werden (s. Tabelle 1). Die HPLC-DAD-Methode (Mundt und Hollender, 2005) erfasst ein breites Substanzspektrum inklusive der relevanten Metabolite. Allerdings ist die Nachweis-empfindlichkeit begrenzt auf den unteren µg/l-Bereich (0,6 - 7,2 µg/l) und es ist notwendig, mit Hilfe der UV-Spektren Peaküberlagerungen auszuschließen.

Tabelle 1: Innerhalb des KORA-Förderschwerpunktes entwickelte Methoden zum analytischen Nachweis der Prioritärsubstanzen einschließlich der kommerziell erhältlichen zu quantifizierenden Referenzisomere

Verbindung	zu quantifizierendes Referenzisomer	Nachweis per GC-MS	Nachweis per HPLC-DAD/MS(-MS)
Acridinon	--	X	X[2]
Benzofuran	--	X	X[2]
Benzothiophen	--	X	X[2]
Carbazol	--	X	X[2]
Chinolin	--	X	X[3]
Chinolinone	Chinolin-2-on		X[3]
Dibenzofuran	--	X	X[2]
Dimethylbenzofurane	2,3-Dimethylbenzofuran	X	X[2]
Dimethylchinoline	2,4-Dimethylchinolin	X	X[3]
Hydroxybiphenyl	2-Hydroxybiphenyl		X[2]
Isochinolin	--	X	X[3]
Isochinolinone	Isochinolin-1-on		X[3]
Methylbenzofurane	2-Methylbenzofuran	X	X[2]
Methylbenzothiophene	3-Methylbenzothiophen	X	X[2]
Methylchinoline	2-Methylchinolin	X	X[3]
Methylchinolinone	4-Methylchinolin-2-on		X[3]
Methyldibenzofurane	1-, 2-, 4-Methyldibenzofuran[1]	X	X[2]
Methylisochinoline	1-Methylisochinolin	X	X[3]
Phenanthridinon	--	X	X[2]
Xanthenon	--	X	X[2]

1 Methyldibenzofurane wurden nur anhand der Massenspektren durch Vergleich mit Literaturspektren bestimmt. Als Referenzisomer kann eines der drei angegebenen, kommerziell erhältlichen verwendet werden.
2 bisher nur mit DAD messbar
3 sowohl mit DAD als auch mit MS-MS möglich

Mit der GC-MS (Piepenbrink et al., 2004) wird eine geringere Nachweisgrenze von 0,1 µg/l erreicht, wobei einige polare Stoffe ohne Derivatisierung nicht erfasst werden können. Im Scan-Verfahren ergibt sich eine hohe Genauigkeit bei der Identifizierung der Isomere durch Abgleich der Massenspektren. Die HPLC-MS-MS (Reineke et al., 2007) ist sehr empfindlich und durch Messung von Molekülion und spezifischen Fragmenten im MS-MS-Modus ebenfalls selektiv. Aufgrund der hohen Invesitionskosten ist die Methodik jedoch noch nicht häufig verfügbar und auch nicht auf das gesamte Substanzspektrum anwendbar.

Leichtflüchtige einkernige Verbindungen wie Thiophen und Pyrrol, die zwar nicht den Prioritärsubstanzen zugeordnet wurden, aber an einzelnen Standorten von Relevanz sein können, können bei der BTEX-Bestimmung mittels Headspace-GC-MS mit erfasst werden (Pasler, 2006).

Im E6 sind die Standardarbeitsanweisungen für die im TV 2 des Förderschwerpunktes KORA entwickelten Methoden detailliert erläutert.

Literatur Anhang 5.1 und Anhang 5.2

Annweiler E., Michaelis, W., Meckenstock, R. U. (2001): Anaerobic co metabolic conversion of Benzothiophen by a sulfate-reducing enrichment culture and in a tar-oil-contaminated aquifer. Appl. Environ. Microbiol. 67:5077-5083.

Beller, H. R. (2000): Metabolic indicators for detecting in situ anaerobic alkylbenzene degradation. Biodegradation 11:125-139.

Gieg, L. M., Suflita, J. M. (2002): Detection of anaerobic metabolites of saturated and aromatic hydrocarbons in petroleum-contaminated aquifers. Environ. Sci. Technol. 36:3755-3762.

Griebler, C., Safinowski, M., Vieth, A., Richnow, H. H., Meckenstock, R. U. (2004): Combined application of stable carbon isotope analysis and specific metabolites determination for assessing in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a tar oil-contaminated aquifer. Environ. Sci. Technol. 38:617-631.

Johansen, S. S., Hansen, A. B., Mosbæk, H., Arvin, E. (1997a): Identification of heteroaromatic and other organic compounds in ground water at creosote-contaminated sites in Denmark. Groundwater Monitoring Remediation 17, 106-115.

Mundt, M., Althoff, K., Dott, W., Hollender, J. (2003): Microbial degradation of tar oil compounds under different redox conditions. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 31, 204-212.

Mundt, M., Hollender, J. (2005): Simultaneous determination of NSO-heterocycles, homocycles and their metabolites in groundwater of tar oil contaminated sites using LC with diode array UV and fluorescence detection. J. Chromatogr. A. 1065:211-218.

Pasler, M. 2006. Methodenentwicklung zur Identifizierung und Quantifizierung von leichtflüchtigen Heterozyklen und Homozyklen in teerölkontaminierten Grundwässern mittels Headspace-GC/MS. Diploma thesis. University of Applied Science Aachen, Jülich. Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften und Technik, Lehr- und Forschungsbereich: Chemieingenieurwesen.

Pereira, W. E., Rostad, C. E., Updegraff, D. M., Bennett, J. L. (1987): Fate and movement of azaarenes and their anaerobic biotransformation products in an aquifer contaminated by wood treatment chemicals. Environ. Toxicol. Chem. 6, 163-176.

Piepenbrink, M., Krüger, M., Ptak, T., Grathwohl, P. (2004): „Enhanced Natural Attenuation zum In-Situ-Abbau von heterozyklischen Kohlenwasserstoffen- Optimierung der Analytik, Felduntersuchungen und reaktive Transportmodellierung“, in: KORA, Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden, Statusseminar 2004, Leipzig, UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle (Hrsg.), 88-93.

Reineke, A.-K., Göen, T., Preiss, A, Hollender, J. (2007): Quinoline and derivatives at a tar oil contaminated site: hydroxylated products as indicator for natural attenuation? Environ. Sci.Technol. 41: 5314-5322.

Safinowski, M., Griebler, C., Meckenstock, R. U. (2006): Anaerobic cometabolic transformation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons: evidence from laboratory and field studies. Environ. Sci. Technol. 40:4165-4173.

Zwiener, C., Ohlenbusch, G. Frimmel, F. H. (2002): Analysis and occurrence of nitrogen-heterocyclic and polyaromatic compounds and their transformation products in the subsurface at a contaminated site. In: Geochemical processes in soil and groundwater. H. D. Schulz, A. Hadeler, eds., Wiley-VCH, Weinheim pp. 224-238.

E5.3 Anwendungs- und Durchführungshinweise zu Mikrokosmen und Batch-Versuchen

E5.3.1 Einführung

Mikrokosmen stellen kleinskalige Simulationen oder Modelle naturräumlicher Gegebenheiten (komplexe Systeme oder einzelne Prozesse) dar. Sie werden eingesetzt, um durch Kontrolle oder Veränderung von Milieuparametern zu einem besseren Verständnis von den den untersuchten Lebensraum prägenden Strukturen, Funktionen oder Prozessen zu gelangen (Bengtsson, 1985, Berghoff et al., 2004).

Mikrokosmenversuche werden von vielen Autoren als sinnvolles, informatives und produktives Werkzeug zur Standortcharakterisierung und Bewertung des Abbaupotenzials betrachtet (Ginn et al., 1995, Hunt et al., 1997, Pritchard und Bourquin, 1984). Aufgrund der Tatsache, dass sie z.T. zeitaufwendig und teuer sind, sollten sie aber nur selektiv eingesetzt werden (Wiedemeier, 1998). Eine Möglichkeit zur Selektion von Mikrokosmen gegenüber Methoden nach Aufgabentyp ist in Abbildung 1 dargestellt.

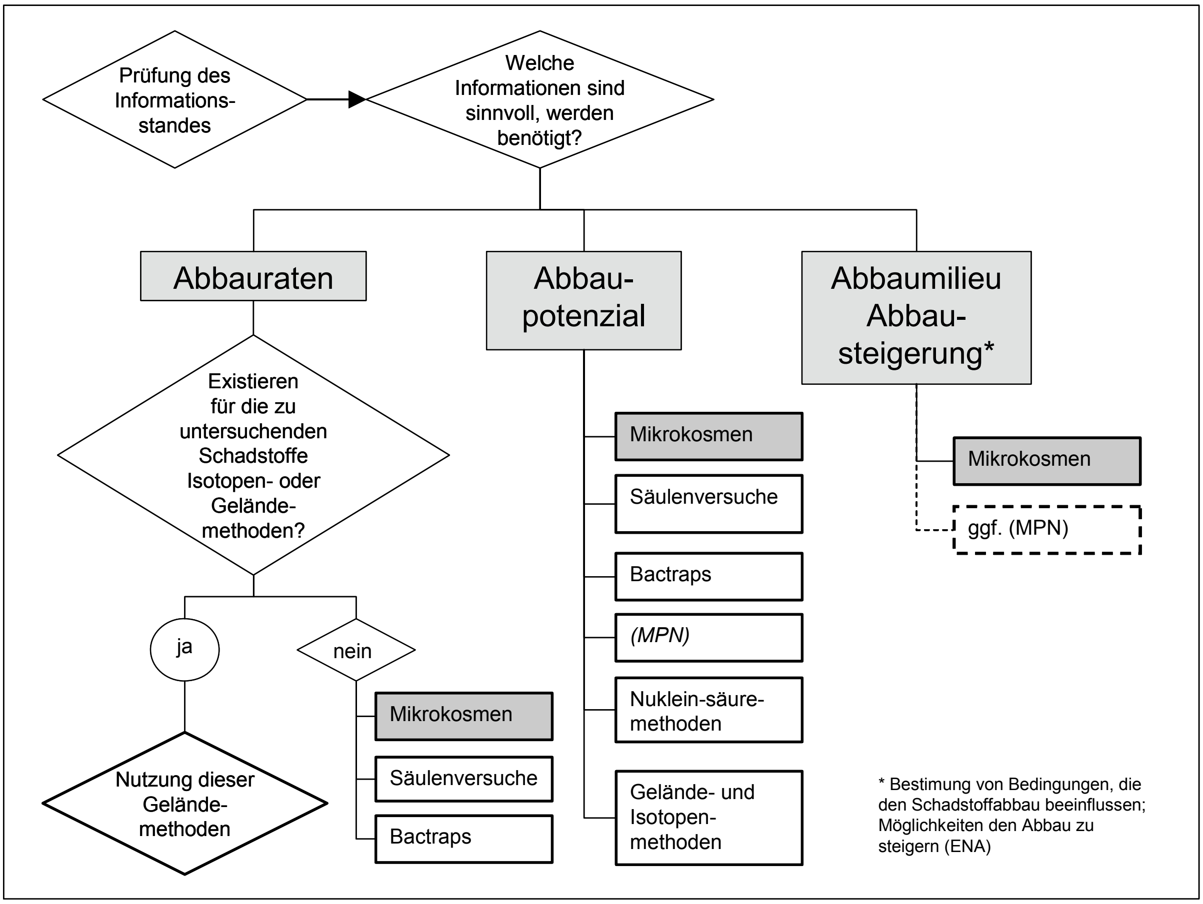


Abbildung 1: Einordnung von Mikrokosmenversuchen in verschiedenen Möglichkeiten zum Nachweis des Abbaus

Bei der Untersuchung von Standorten mit PAK-, BTEX- und Heterozyklen-Belastungen im Grundwasser können Mikrokosmen dazu eingesetzt werden, die standortrelevanten Prozesse für die Entwicklung der Schadstoffkonzentrationen näher zu untersuchen.

Mikrokosmenversuche können, unabhängig von der Art der Ausführung, mit unterschiedlichen Intentionen durchgeführt werden. Eine Anwendungsmöglichkeit für Mikrokosmen ist die Bestimmung des Abbaupotenzials, d.h. die Untersuchung, welche Schadstoffe unter möglichst standortnahen Bedingungen überhaupt abgebaut werden (Wilson und Wilson, 1997, Ginn et al., 1995, Arvin et al., 1988, Kao und Borden, 1997, Brauner et al., 2002). Pritchard und Bourquin (1984) bezeichnen diese Art der Anwendung als „Screening-Mikrokosmen". Durch diese Versuche kann nachgewiesen werden, dass die indigene Mikroorganismen-Population daran angepasst ist, die im Gelände auftretenden Schadstoffe abzubauen (Wiedemeier et al., 1998, Madsen, 1991). Diese Mikrokosmenversuche stellen somit eine bedeutende Komponente im „multiple-line-of-evidence"-Konzept dar (Schulze und Tiehm, 2004, Brauner et al., 2002, Wiedemeier et al., 1998). Nach Wiedemeier et al. (1998) sind Mikrokosmen sogar die einzige „Line-of-evidence", die eine unmissverständliche Massenbilanz zulässt. Darüber hinaus können neben dieser Dokumentation der „tatsächlichen Biodegradation" auch alle anderen bedeutenden Effekte illustriert werden, die den Verbleib der Schadstoffe kontrollieren, wie abiotische Transformations- und Eliminationsprozesse (Wiedemeier et al., 1998, Bengtsson, 1985, Brauner et al., 2002, Ginn et al., 1995). Diese Unterscheidung, ob eine Schadstoffabnahme auf Sorption, Verdünnung oder Bioabbau zurückzuführen ist, kann mittels Geländeuntersuchungen häufig nicht getroffen werden (Wiedemeier et al., 1998). Ein weiterer Aspekt, der mithilfe von Screening-Mikrokosmen näher untersucht werden kann, ist die Betrachtung der TEAPs (Terminal Electron Accepting Process), die am Standort vorherrschen und zu einem Schadstoffabbau führen (Coates et al., 1996, Brauner et al., 2002). Die Auswertung dieser Versuche ist rein qualitativ. Die Durchführung (meist als Batch-Versuch) ist auf der Zeitskala der Sanierungsplanung eher in einer früheren Phase (Stufe II, s. Tabelle 1) anzusiedeln.

Tabelle 1: Übersicht über die wichtigsten Arten und Anwendungsmöglichkeiten von Mikrokosmenversuchen

	Screening-Mikrokosmen	**Mikrokosmen zur Bestimmung von Abbauraten**	**Mikrokosmen zu bestimmten Fragestellungen**
Bedeutung der Anwendung	hoch	mittel bis gering	sehr hoch
Ziele	▪ Bestimmung des Abbaupotenzials, ▪ Bestimmung anderer Prozesse, die zum Verschwinden der Schadstoffe beitragen, ▪ Bestimmung der vorherrschenden TEAPs	Bestimmung von Abbauraten	Bestimmung des Einflusses von bestimmten Kontrollvariablen (pH-Wert, Temperatur, Redoxpotenzial, Nährstoffgehalte, Elektronenakzeptoren, Co-Substrate etc.) => Simulation von Störungen und ENA-Szenarien
Art der Betrachtung	qualitativ	quantitativ	qualitativ oder quantitativ
Standortnähe	möglichst standortnah	möglichst standortnah	bedingt standortnah, eingestellte, implementierte Bedingungen
Zeitpunkt der Anwendung (Stufe)	II	II + III	II + III

Eine weitere Option, die Mikrokosmenversuche bieten, ist die Bestimmung von Abbaukinetiken und Abbauraten (Arvin et al., 1988, Pritchard und Bourquin, 1984, Brauner et al., 2002, Nielsen et al., 1996, Kao und Borden, 1997). Obwohl diese Art der Anwendung relativ verbreitet ist, insbesondere zur Bestimmung von Abbauraten 1. Ordnung (Borden et al., 1997, Brauner et al., 2002, Durant et al., 1995, Ginn et al., 1995, Hunt et al., 1997, Hutchins et al., 1991, Hutchins, 1997, Nielsen et al., 1996, Shimp und Pfaender, 1985, Kao und Borden, 1997), ist sie sehr umstritten. Die meisten Autoren stellten fest, dass Mikrokosmen zwar gut geeignet sind, um das Abbaupotenzial widerzuspiegeln, nicht aber um den in-situ Abbau zu quantifizieren oder Abbauraten zu bestimmen (Madsen, 1991, Borden et al., 1997). Nach Wiedemeier et al. (1998) sollten Mikrokosmen nur zur Bestimmung von Abbauraten herangezogen werden, wenn keine anderen Mittel zu diesem Zweck, wie beispielsweise Geländeuntersuchungen oder Methoden der Isotopenfraktionierung, zur Verfügung stehen. Sollen trotzdem Abbauraten bestimmt werden, bieten permanent durchflossene und gefütterte Chemostaten im Vergleich zu normalen Batch-Versuchen eine wesentlich realistischere Möglichkeit, den Schadstoffabbau zu quantifizieren (Shimp und Pfaender, 1985).

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für Mikrokosmenversuche besteht darin, durch Manipulationen der Standortbedingungen bestimmte Fragestellungen zum Schadstoffabbau näher zu betrachten. Im Vordergrund stehen hierbei v.a. die Einflussgrößen und Kontrollvariablen auf die Mikroorganismengemeinschaft und somit den mikrobiellen Abbau, wie der pH-Wert, die Temperatur, das Redoxpotenzial, die Salinität, Nährstoffgehalte, Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren und Sauerstoff, Konkurrenz, Schadstoffkonzentration, Struktur der Schadstoffe, Vorhandensein von weiteren organischen Substanzen und Co-Substraten sowie die Bioaugmentation (Beller et al., 1992, Bengtsson, 1985, Madsen, 1991, Bregnard et al., 1998, Pritchard und Bourquin, 1984, Shimp und Pfaender, 1985, Brauner et al., 2002, Wilson Durant et al., 1999, Schulze und Tiehm, 2004, Ginn et al., 1995, Heitkamp und Cerniglia, 1989, Edwards und Grbić-Galić, 1992, Harrison et al., 2001). Zum einen können so bestimmte Störungen simuliert, andererseits aber auch verschiedene Sanierungsoptionen und ENA-Varianten getestet werden, um herauszufinden, welche Schadstoffe unter welchen Bedingungen überhaupt oder am besten abgebaut werden (Pritchard und Bourquin, 1984, Corseuil, 1998, Wiedemeier et al., 1998). Insbesondere zur Klärung von cometabolischen Effekten, die Begleitschadstoffe auf den Schadstoffabbau ggf. und z.T. ortsspezifisch haben, wie z.B. Hemmung, cometabolischer Abbau, Abbauförderung oder sequenzieller Abbau (Diauxie), werden Mikrokosmen häufig eingesetzt (Hutchins, 1997, Bouchez et al., 1995, Corseuil et al., 1998, Heitkamp und Cerniglia, 1989, Brauner et al., 2002, Kao und Borden, 1997, Borden et al., 1997, Nielsen et al., 1996). Darüber hinaus kann auch das Auftreten von Metaboliten bei bestimmten Abbauvorgängen nachvollzogen werden (Madsen, 1991). Ein weiterer Aspekt, der mit solchen „Detailfragenmikrokosmen“ gut geklärt werden kann, ist die Bedeutung der Sedimentphase bzw. die mikrobielle Besiedlung des Sedimentes für die Abbauprozesse (Hutchins, 1997, Arvin et al., 1988, Aamand et al., 1989). Es besteht auch die Möglichkeit, Effekte aus Screening-Mikrokosmen genauer zu beobachten und zu quantifizieren.

Mikrokosmen können darüber hinaus dazu eingesetzt werden, Organismen mit ‚neuen' Fähigkeiten aus der Umwelt anzureichern. Hierzu inokuliert man in der Regel Minimalmedium, welches der Grundwasserzusammensetzung angepasst ist oder Standortwasser mit Sediment aus kontaminierten Zonen unter anoxischen Bedingungen. Durch die Zugabe eines ausgewählten Schadstoffs, geeigneter Elektronenakzeptoren und Reduktionsmittel können gezielt bestimmte Schadstoffabbauer angereichert werden. Ein bewährter Trick bei derartigen Anreicherungskulturen ist die Zugabe einer Trägerphase für Schadstoffe, um bei schwerlöslichen Schadstoffen über längere Zeit einen entsprechenden Substratpool zu garantieren und gleichzeitig toxische Schadstoffkonzentrationen zu vermeiden. Verwendet werden flüssige Trägerphasen wie etwa Heptamethylnonan oder feste Phasen wie XAD-7 (Morasch et al., 2001).

E5.3.2 Durchführungshinweise für Mikrokosmen / Batch-Versuche

Grundsätzlich kann keine „Standard-Durchführungsvorschrift“ für Mikrokosmenversuche bei Teerölaltlasten festgelegt werden, da die Versuche immer individuelle Lösungen für die jeweilige Fragestellung und Zielsetzung, das zu untersuchende Material, die laborativen Möglichkeiten und das ausführende Personal sind (Pritchard und Bourquin, 1984). Ziel dieser Übersicht ist es, anhand von Literaturangaben und den Erfahrungen der durchgeführten KORA-Projekte, verschiedene Durchführungsmöglichkeiten für Mikrokosmenversuche zu beschreiben und deren möglichen Einfluss auf die Ergebnisse zu erläutern.

E5.3.2.1 Vorbereitende Arbeiten: Probenauswahl, Probenahme, Konservierung, Lagerung

Vor der Auswahl der Probenahmestellen sollten das Gelände und die geochemischen Regionen (Redoxzonen) prinzipiell bekannt sein (Wilson und Wilson, 1997, Wiedemeier et al., 1998). Die Auswahl der Entnahmestellen für das Aquifermaterial sollte so erfolgen, dass der Standort und seine ggf. diversen Bedingungen bestmöglich repräsentiert werden (Hunt et al., 1997). **Nach den vorliegenden Erfahrungen sollten mindestens 3 verschiedene Proben (Obergrenze richtet sich nach zur Verfügung stehenden Mitteln) ausgewählt werden** (Schulze und Tiehm, 2004). Die Auswahl kann sich zum einen danach richten, jede geochemische Aquiferregion bzw. Redoxzone mindestens durch eine Probe zu repräsentieren (Wiedemeier et al., 1998, Schulze und Tiehm, 2004). Alternativ können auch unterschiedlich stark kontaminierte Bereiche im Untergrund ausgewählt werden (Quellregion, mittlerer Fahnenbereich und Endfahnenbereich) (Borden et al., 1997, Hunt et al., 1997, Durant et al., 1995, Hutchins et al., 1991). Zudem ist parallel dazu die Betrachtung einer Probe aus dem unkontaminierten Bereich anzuraten (Aamand et al., 1989, Madsen, 1991).

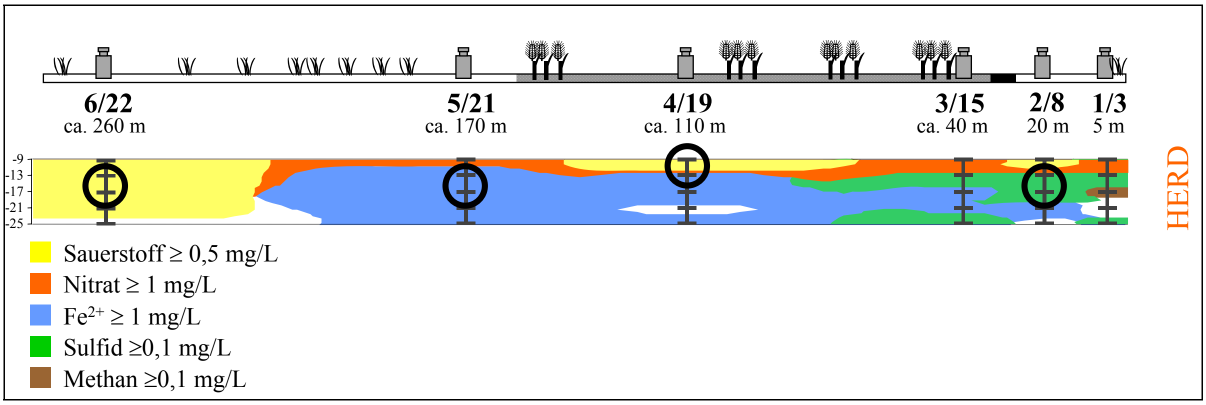


Abbildung 2: Entnahme des Probenmaterials auf Basis von Vorkenntnissen über Redoxzonen (Schulze und Tiehm, 2003a)

Je nachdem, ob die Laborversuche nur mit Grundwasser oder mit Grundwasser und Sediment durchgeführt werden sollen, sind von beiden Phasen am Standort, möglichst unter anaeroben und sterilen Bedingungen Proben zu entnehmen. Für die anaerobe Entnahme von Grundwasser im Gelände eignen sich z.B. Schottflaschen mit Waschflaschenaufsatz (s. Abbildung 3), in die das Grundwasser luftblasenfrei nach 3-fachem Volumenaustausch abgefüllt wird.

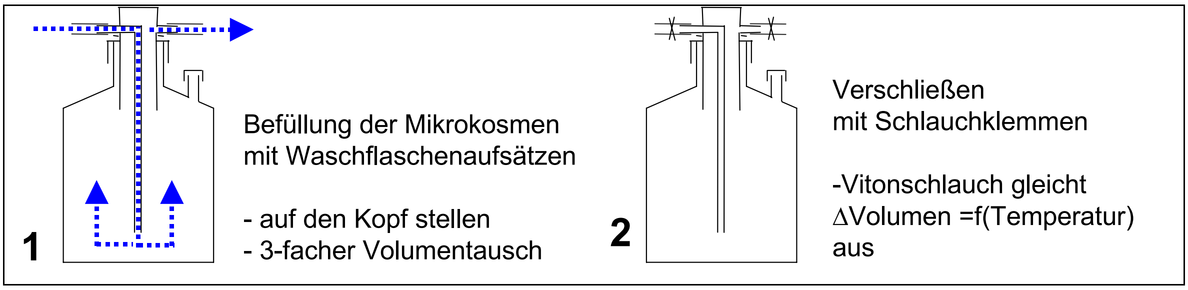


Abbildung 3: Befüllung von Mikrokosmen mit Waschflaschenaufsätzen

Die Entnahme von Sediment kann z.B. bei der Bohrung neuer Grundwassermessstellen in der Phase Ib erfolgen. Zum einen besteht die Möglichkeit das Sedimentmaterial direkt im Gelände aus der Schappe in mit Argon gespülte Behälter abzufüllen. Alternativ können die im Gelände in Linern entnommenen Sedimentproben auch im Labor, entweder auch unter Argonbegasung oder beispielsweise in einem Glove-Bag bzw. Anaerob-Box, umgefüllt werden. Bei den Probenahmen ist darauf zu achten, dass möglicherweise in die Probengefäße eingedrungene Luft stets mit Argon, Stickstoff oder standorttypischem Grundwasser wieder verdrängt wird.

Da eine Konservierung der Proben i.d.R. problematisch ist, sollten sie möglichst umgehend im Labor weiterverarbeitet werden oder es ist durch eine anaerobe, kühle Lagerung einer Veränderung der physikochemischen Parameter und der mikrobiellen Gemeinschaft der gewonnenen Proben entgegenzuwirken. Eine solche Lagerung kann z.B. in luftdicht verschließbaren PVC-Fässern erfolgen, die über eingebaute Schlauchanschlüsse mit einem inerten Gas (z.B. Argon) gespült werden können. Weitere Hinweise zur Probenkonservierung und zum Transport finden sich bei Griebler und Mösslacher (2003).

E5.3.2.2 Ansatz der Mikrokosmenversuche

Grundsätzlich gilt für das Ansetzen der Mikrokosmenversuche als auch für alle weiteren Transferschritte, dass im Falle der Beobachtung anaerober Prozesse alle Arbeitsschritte unter Sauerstoffausschluss, also entweder in einer Glove-Box, einem Glove-Bag oder mithilfe der Hungate-Technik, durchgeführt werden sollten (Wiedemeier et al., 1998).

E5.3.2.3 Wahl der Mikrokosmengefäße:

Die Gefäße, die für die Durchführung von Mikrokosmenversuchen auszuwählen sind, können in vielerlei Hinsicht variieren: Fassungsvolumen, Betrieb im Durchfluss oder als Batchansatz, Häufigkeit der Probenahme bzw. Art der Beprobung (Grundwasser, Sediment), (Pritchard und Bourquin, 1984). Darüber hinaus sollte darauf geachtet werden, dass Material verwendet wird, welches die Untersuchung der zu betrachteten Schadstoffe nicht negativ beeinflusst, z.B durch sorptive Effekte (Hunt et al., 1997). Geeignet sind z.B. Glas, Teflon oder Viton. Die Verwendung von Butyl-Stopfen oder Gummidichtungen ist dagegen für die Betrachtung von Heterozyklen oder PAK nicht anzuraten (McNally et al., 1998). Darüber hinaus sollte auf die Dichtigkeit der zu verwendenden Gefäße geachtet werden, um einerseits einen Sauerstoffeintritt während Transferschritte der Gefäße unter normaler Atmosphäre zu vermeiden und andererseits, um einem Verlust flüchtiger organischer Verbindungen entgegenzuwirken (Durant et al., 1995). Zur Verbesserung der Dichtigkeit kann eine zusätzliche Abdichtung durch Teflonband im Gewinde erfolgen, allerdings sei anzumerken, dass all diese Maßnahmen eine gesicherte anaerobe Inkubation, z.B. in einem Anaerobiertopf, nicht ersetzen können. Je nachdem, ob mehrfach- oder einfach beprobte Versuchsansätze bevorzugt werden (s.u.), finden häufig Serum-Flaschen, Headspace-Vials oder Schraubdeckelflaschen mit teflonbeschichteten Butylsepten oder Dichtscheiben als Mikrokosmengefäße Verwendung (Wilson Durant et al., 1999, Wiedemeier et al., 1998).

Im Zusammenhang mit der Gefäßwahl ist auch zu bedenken, ob die Versuche mit einem Headspace (Gasvolumen über der Probe) betrieben werden sollen, was insbesondere bei der Betrachtung aerober Abbauprozesse häufig eingerichtet wird, um eine ausreichende Sauerstoffversorgung zu gewährleisten. Bei der Betrachtung von leicht flüchtigen Schadstoffen (BTEX, Naphthalin) kann dagegen ein Headspace zu sehr großen Verflüchtigungsverlusten führen (Wiedemeier et al., 1998, Ginn et al., 1995). Daher sollte bei Flaschen, die mehrfach beprobt werden, das entnommene Probenvolumen durch Glasperlen ersetzt werden (s. KORA Projekt 2.7).

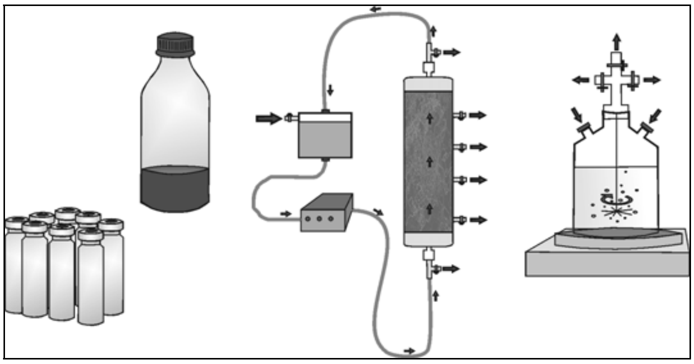


Abbildung 4: Beispiele für Mikrokosmen-Setups (von links nach rechts): Batch-Mikrokosmen zur Einfach- oder Mehrfachbeprobung, durchflossener Mikrokosmos, gerührter Grundwassermikrokosmos (Chemostat)

E5.3.2.4 Material: Grundwasser, Sediment, Medien, Zugaben

Standortspezifische Mikrokosmenversuche sollten in der Regel auch mit Standortmaterial, also Grundwasser, Sediment oder einer Mischung aus beidem (je nach Untersuchungsschwerpunkt) betrieben werden. Mikrokosmenversuche, die nur mit der Grundwasserphase durchgeführt werden, sind zwar weniger arbeitsaufwändig und leichter zu interpretieren, allerdings kann die Zugabe von Sediment im Hinblick auf die darin enthaltenen dreiwertigen Eisenverbindungen (Beeinflussung der Redoxprozesse), oder aber als Träger mikrobieller Besiedlung und Aktivität (Wiedemeier et al., 1998) von Bedeutung sein. Allerdings schränkt eine Sedimentfraktion über Sorption auch die Bioverfügbarkeit (v.a. von PAK) ein und wirkt damit einem biologischen Abbau entgegen (Tiehm et al., 1997, Mahro und Schaefer, 1998). Die Zugabe von Sediment ist unerlässlich, wenn im Rahmen der Mikrokosmenversuche auch abiotische Prozesse (Sorption, Bildung nicht extrahierbarer Rückstände) betrachtet werden sollen. Um diese ausreichend bilanzieren zu können, ist die Zugabe von radioaktiv markierten Schadstoffen und deren Betrachtung anzuraten (z.B. KORA Teilprojekt 2.7).

Soll sowohl eine Wasser- als auch eine Sedimentphase in Mikrokosmen verwendet werden, sollte nach Meinung der meisten Autoren das Wasser-Sediment-Verhältnis wie im Aquifer gewählt werden (Wilson et al., 1997, Wiedemeier et al., 1998, Nielsen et al., 1996) oder man legt die Anteile von den Fraktionen danach fest, wieviel Material bei den Probenahmen jeweils entnommen werden soll. In eigenen Versuchen hat sich die Wahl des Volumenverhältnisses von einem Drittel Sediment und zwei Dritteln Grundwasser bewährt (Berghoff et al., 2005). In diesem Zusammenhang ist auch zu klären, ob das Sediment aus verschiedenen Bereichen vermischt und weitestgehend homogenisiert werden sollte. Einerseits führt ein Vermischen, aufgrund der Heterogenität des Aquifers (Kao et al., 2001) zu Verfälschungen, andererseits ist aber ein Vermischen häufig die einzige Möglichkeit, eine ausreichend große und homogene Startmasse für eine Mikrokosmenversuchsreihe zur Verfügung zu stellen. Darüber hinaus könnten durch ein Vermischen die Aquiferheterogenitäten etwas

abgeschwächt werden und ein quasi repräsentativer Durchschnitt für den Aquifer geschaffen werden (Berghoff et al., 2005).

Neben den Hauptmaterialien für das Ansetzen von Mikrokosmen, Grundwasser und Sediment können auch noch weitere Zugaben erfolgen und sinnvoll sein. Um den Abbau von ausgewählten Substanzen näher zu betrachten oder um kometabolische Effekte zu untersuchen, kann es nötig werden, den Mikrokosmenansätzen zusätzliche Schadstoffverbindungen zuzufügen. Falls dies möglich ist, sollten diese Schadstoffe als konzentrierte wässrige Lösungen zugegeben werden (Wilson und Wilson, 1997, Wiedemeier, 1998). Dies ist aber insbesondere bei den schwer löslichen PAKs schwierig. Im Rahmen der KORA-Projekte hat sich die Verwendung von DMSO (= Dimethylsulfoxid) als Lösemittel für Zugaben bewährt, wobei allerdings beachtet werden muss, dass DMSO selbst als Elektronenakzeptor dient und somit nicht bei allen Redoxbedingungen verwendet werden kann (Reineke, mündliche Mitteilung).

Über die Zugabe von Elektronenakzeptoren können gezielt die zu untersuchenden Bedingungen eingestellt werden. Dies kann beispielsweise durch das Einleiten von Luft oder reinem Sauerstoff in die Mikrokosmen, über die Zugabe von Nitrat (meist $NaNO_3$, oder KNO_3, z.B. Hutchins et al., 1991, Bradley et al., 2001, Wilson et al., 2000, Mundt et al., 2003) oder Sulfat (meist Na_2SO_4 oder $MgSO_4$, Bradley et al., 2001, Wilson et al., 2000, Bedessem et al., 1997, Mundt et al., 2003) geschehen. Die Einstellung von eisenreduzierenden Bedingungen wird meist über die Zugabe von frisch gefällten, amorphen Eisenverbindungen erreicht, da kristalline Fe(III)-Verbindungen meist wenig bioverfügbar sind (Loveley und Phillips, 1986, Dethlefsen, 2004). Zusätzlich zu der Zugabe des amorphen Eisenschlammes können auch Substanzen zugegeben werden, die als Shuttle im Elektronentransport zwischen den dreiwertigen Eisenverbindungen und den Bakterien dienen, da die Fe(III)-Verbindungen nur schwer wasserlöslich sind und deshalb von den Bakterien nur bedingt als Elektronenakzeptor genutzt werden können (Schink, 2006). Als eine solche Elektronen-Shuttle-Substanz bietet sich der Anthrachinondisulfonsäure (AQDS)-Shuttle an (Lovley et al., 1996).

Sollen bestimmte Elektronenakzeptor-Bedingungen eingestellt werden, ist aber meist nicht nur die Zugabe des entsprechenden Elektronenakzeptors nötig. Insbesondere bei der Einstellung von sulfatreduzierenden oder methanogenen Bedingungen müssen auch reduzierende Substanzen zugegeben werden (Wilson et al., 2000). Eine Übersicht über reduzierende Substanzen, die in der Praxis Verwendung finden, ist in Tabelle 2 dargestellt. Die Verwendung der reduzierenden Substanzen sollte immer dem einzustellenden Redoxmilieu angemessen erfolgen.

Tabelle 2: Übersicht über reduzierende Substanzen, die in der Praxis Anwendung finden, und damit zu erreichende Standardpotenziale bei pH = 7 (Kaspar und Tiedje, 1982, Lemmon et al., 1996, Bast, 1999)

Reduzierende Substanz	$E'_{0\ [mV]}$	Endkonzentration
Ascorbinsäure bzw. Na-Ascorbat	+58	0,5 -1,0 g/l
Na-Thioglykolat	-140	0,5 – 1,0 g/l
Na-Sulfid-Hydrat Na_2S * 9 H_2O	-225 (Bast: -571)	0,25 g/l
1,4-Dithiothreit	-330	0,1 – 0,5 g/l
Cystein, Cystein-Hydrochlorid	-340	0,25 – 0,5 g/l
Titanium(III)-citrat	-480	0,5-2 mM
Weitere reduzierende Substanzen: Cr(II), Na-Dithionit, Na-Sulfoxylatformaldehyd		

Beim Einsatz von Reduktionsmitteln sollte jedoch berücksichtigt werden, dass beispielsweise Sulfid und Titancitrat, die häufig zur Einstellung sulfatreduzierender Bedingungen eingesetzt werden, eine hemmende Wirkung auf den Schadstoffabbau haben können (s. Abbildung 5).

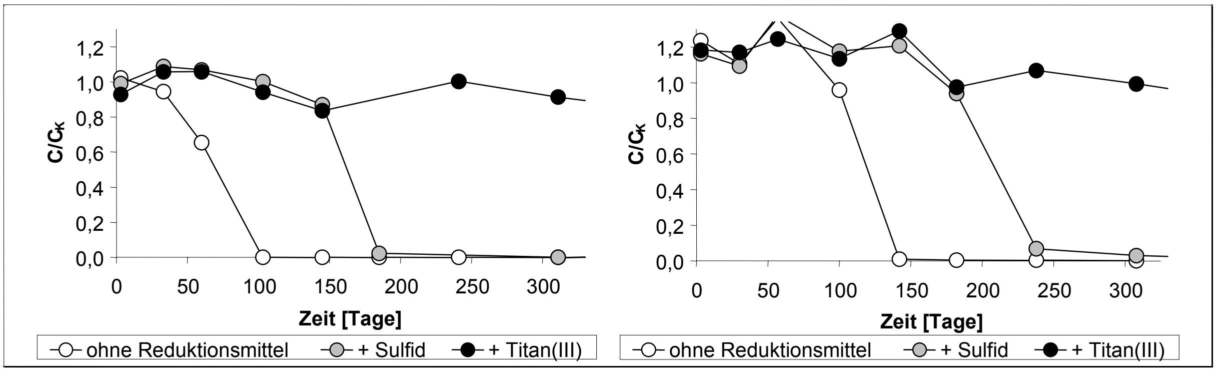


Abbildung 5: Toluol-Abbau jeweils mit und ohne Zugabe von Reduktionsmittel in zwei sulfatreduzierenden Grundwässern (Schulze, 2004)

Dieser hemmende Effekt beruht möglicherweise auf einer Ausfällung von Mikroelementen durch die Reduktionsmittel, die damit deren Verfügbarkeit für die Mikroorganismen verringert bzw. erschwert. Eine hemmende Wirkung ist aus der Literatur auch für Thioglykolat bekannt (Pankhurst, 1971, Forsberg, 1980). Darüber hinaus sollte im Hinblick auf die Verwendung von reduzierenden Substanzen auch angemerkt werden, dass v.a. Cystein selbst einem mikrobiellen Abbau unterworfen ist, was zu einer Produktion von Sulfid führt. Soll die Produktion von Sulfid in den Mikrokosmen als Nachweis für sulfatreduzierende Prozesse herangezogen werden, könnte die Verwendung dieser reduzierenden Substanz folglich zu Fehleinschätzungen führen (Kaspar und Tiedje, 1982, Forsberg, 1980).

Sollen bestimmte Redoxvorgänge beobachtet werden, ist ggf. die Zugabe von spezifischen Hemmstoffen anzuraten, wie z.B. die Zugabe von Na-Molybdat (Bedessem et al., 1997, Lovley et al., 1994, Phelps et al., 1996, Burland und Edwards, 1999) zur Hemmung sulfatreduzierender Prozesse. Eine Übersicht über die gebräuchlichen spezifischen Hemmstoffe bieten Oremland und Capone (1988).

Eine weitere Möglichkeit für Additionen in Mikrokosmen stellt die Zugabe von Nährstoffen, Vitaminen oder organischen Substanzen dar, die als Co-Metaboliten dienen können (u.a.

Hutchins et al., 1991, Wilson et al., 2000). Dies ist insbesondere bei der Untersuchung von ENA-Strategien von Bedeutung. Grundsätzlich ist bei allen Zugaben zu den Mikrokosmenansätzen darauf zu achten, dass diese in anoxischer, ggf. auch reduzierter und steriler Form erfolgen.

Neben den bislang beschriebenen Möglichkeiten für Zugaben in Mikrokosmen besteht auch die Möglichkeit aktive Mikroorganismen zu den Ansätzen hinzuzufügen, um das ENA-Potenzial durch „Bioaugmentation" bewerten zu können. Hierfür ist allerdings eine vorherige Anreicherung von Zellen, z.B. mithilfe des XAD7-Verfahrens notwendig. In diesem Falle wird in Anreicherungskulturen über die Zugabe einer Trägerphase ein Schadstoff- Substratpool eingestellt, der einerseits eine gleich bleibend geringe (nicht toxische) Schadstoffkonzentration gewährleistet und gleichzeitig eine langfristige Substratversorgung garantiert. Verwendet werden flüssige Trägerphasen wie etwa Heptamethylnonan oder feste Phasen wie XAD-7 (Morasch et al., 2001). Der Schadstoff wird in/auf diese Phase geladen und nach kurzer Zeit stellt sich eine Gleichgewichtkonzentration mit der wässrigen Phase ein.

E5.3.2.5 Anzahl der Parallelen

Da die Ergebnisse aus Mikrokosmenwiederholungen z.T. erhebliche Streuungen aufweisen (Pritchard und Buorquin, 1984), sollte über die Anzahl der Parallelen eine ausreichende statistische Sicherheit gewährleistet werden (Bengtsson, 1985). Die meisten Autoren kommen zu dem Schluss, dass pro Probenahmetermin jeweils mindestens 3 Wiederholungen erfolgen sollten (Wiedemeier et al., 1998, 1999, Wilson et al., 1997, Wilson und Wilson, 1997, Corseuil et al., 1998, Wilson Durant, 1999). Als Anzahl von Wiederholungen für die abiotischen Kontrollen werden ebenfalls 2 bis 3 vorgeschlagen. Ein höheres Maß an Redundanz ist aufgrund des enormen Arbeitsaufwandes meist nicht vertretbar.

E5.3.2.6 Abiotische Kontrollen

Bei der Durchführung von Mikrokosmenuntersuchungen ist es unerlässlich, neben den biologisch aktiven Ansätzen auch inaktive Kontrollen anzufertigen, um biologische Prozesse von abiotischen Vorgängen (z.B. Sorption am Sediment oder an Bestandteilen des Gefäßes, Verflüchtigung, Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände) unterscheiden zu können. Häufig werden in Untersuchungen auch Kombinationen aus verschiedenen Vergiftungs- und Sterilisationstechniken eingesetzt (Hutchins, 1997, Corseuil et al., 1998, Bedessem et al., 1997, Chapelle et al., 1996, Hutchins et al., 1991, Edwards und Grbić-Galić, 1992, Hunt et al., 1997, Kao und Borden, 1997). Die üblichsten Techniken und deren Vor- und Nachteile sind in folgender Tabelle 3 zusammengefasst:

Tabelle 3: Vergiftungs- und Sterilisationstechniken für abiotische Kontrollen

Zugabe von	Bemerkungen	Literatur
Natriumazid	In niedrigen Konzentrationen nur gegen Aerobier wirksam. Konzentrationen von 0,1 - 1% (KORA: 1 - 2 g/l) auch für anaerobe Untersuchungen geeignet. Nicht anwendbar bei Inden. Bewirkt pH-Wert-Erhöhung	Harrison et al., 2001, Hutchins et al., 1991, Hutchins, 1997, Kao und Borden, 1997, McNally et al., 1998, Mundt et al., 2003, Forget und Fredette, 1962, Wolf et al., 1989
Quecksilberchlorid	Bes. effektiv bei minimaler Veränderung der chem. und physikal. Bodeneigenschaften Ungeeignet für Langzeitinkubationen (Quecksilberchlorid komplexiert mit Tonmineralen) Im sulfidischen Milieu lässt Giftwirkung durch Ausfällung von Hg-Sulfid nach Ungeeignet für N- und O-haltige Heterozyklen (Reaktion mit Quecksilber-Ionen => verminderte Nachweisbarkeit)	Hutchins, 1997, Bedessem et al., 1997, Hutchins et al., 1991, Durant et al., 1995, Ginn et al., 1995, Hunt et al., 1997, Kao und Borden, 1997, Wilson Durant et al., 1999, Wilson et al., 2000, Chapelle et al., 1996, Corseuil et al., 1998, Edwards, E.A. und D. Grbić-Galić, 1992, Wolf et al., 1989, Wilson und Wilson, 1997, Wiedemeier et al., 1998
Formaldehyd/ Glutaraldehyd	Glutaraldehyd = effektives, nicht-spezifisch wirkendes Biozid (insbes. im anaeroben Milieu, Sulfatreduzierer) Keine Interaktionen mit Schadstoffen bekannt	Nielsen et al., 1996, Rockne und Strand, 1998, Marrs und Ballantyne, 2004
Autoklavieren	Meist mehrfaches Autoklavieren Häufig für Langzeitinkubationen oder bei Sedimentbeteiligung empfohlen Zu betrachtende Schadstoffe müssen im Nachhinein zugegeben werden Schadstoffe und Matrix können durch hohe Temperaturen verändert werden	Wiedemeier et al., 1998, Wilson und Wilson, 1997, Beller et al., 1992, Bradley et al., 1998, Chapelle et al., 1996, Bedessem et al., 1997, Bradley und Chapelle, 1997, Corseuil et al., 1998, Hunt et al., 1997, Wilson et al., 2000, Edwards, E.A. und D. Grbić-Galić, 1992
Ansäuern	Nicht geeignet für basische Heterozyklen, da deren Struktur verändert wird	Flyvbjerg, 1993, Schulze und Tiehm, 2004

E5.3.2.7 Inkubation

Die Inkubation der Mikrokosmenansätze sollte stets im Dunkeln und möglichst bei durchschnittlicher Grundwassertemperatur durchgeführt werden (Wiedemeier et al., 1998, Wilson et al., 1997). Bei anaeroben Inkubationen sollte darauf geachtet werden, dass während der Inkubationszeit ein Eintreten von Sauerstoff in die Gefäße vermieden wird, da Versuche gezeigt haben, dass bei einer längeren Lagerung von normalen Batchgefäßen kein ausreichender Schutz vor Sauerstoffzutritt gewährleistet werden kann (s. Abbildung 6).

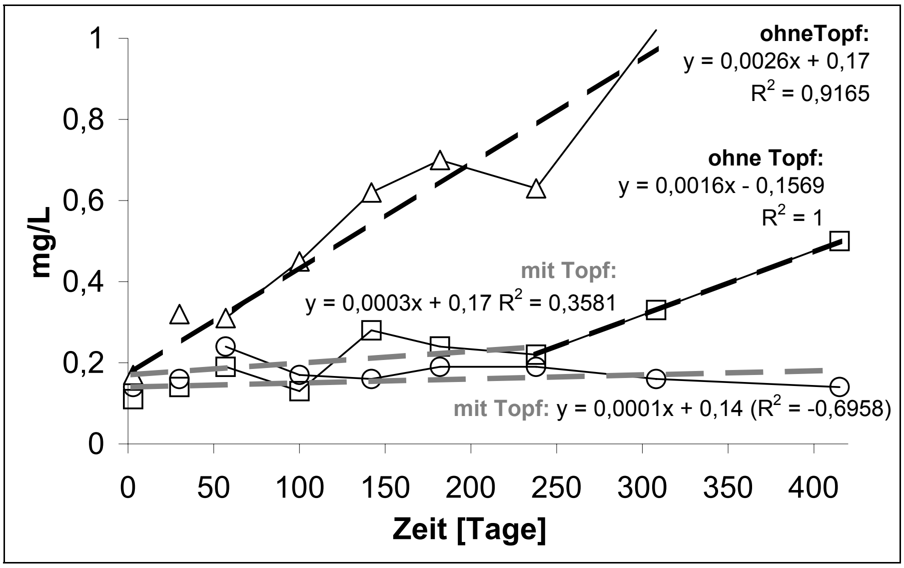


Abbildung 6: Sauerstoffanstieg in den Sterilkontrollen während der Inkubation der Mikrokosmen mit und ohne Anaerobtopf (Schulze, 2004)

Eine zusätzliche Sicherung von anaeroben Verhältnissen kann z.B. Beispiel durch eine Inkubation in der Glove-Box oder in Anaerobiertöpfen mit Zugabe von entsprechenden reduzierenden, sauerstoffbindenen Gasgeneratorsystemen erfolgen (z.B. GasPakTM von BD, Gas Generating Kit von Oxoid, Anaerocult von Merck), (Hunt et al., 1997, Schulze und Tiehm, 2004). Eine weitere Möglichkeit für eine anaerobe Inkubation stellt die Verwendung von gasdicht verschließbaren Gefäßen oder Fässern mit Gasaustausch und anschließendem Befüllen mit sauerstofffreiem Gas dar. Falls keine anaeroben Verhältnisse gewährleistet werden können, werden von Wiedemeier et al. (1998) eine Überkopflagerung im Wasserbad bzw. die Verwendung von Teflon-Butyl-Septen empfohlen. Der Nachweis einer anaeroben Atmosphäre in einem geschlossenen Behältnis kann durch entsprechende Indikatoren (z.B. Anaerotest, Merck) oder Redoxindikatoren im Mikrokosmos selbst erfolgen.

Bei Batch-Mikrokosmen, insbesondere bei Verwendung von Grundwasser und Sediment, ist es anzuraten, die Ansätze während der Inkubation in regelmäßigen Abständen zu **schütteln**, da dies offensichtlich auch zu einer Stimulierung des Abbaus beitragen kann (Bregnard et al., 1998) und im begrenzten Maße den Zustand im Untergrund nachempfindet, bei dem der Sedimentkörper permanent mit Grundwasser durchflossen wird. Anwendung findet beispielsweise wöchentliches Schütteln per Hand (Wilson Durant et al., 1999) oder gründliches Durchmischen durch Vortexen (Wiedemeier et al., 1998).

E5.3.2.8 Beprobung

Für die Probenahme selbst kommen zwei grundsätzliche Verfahren in Betracht: Die Opferung von kompletten Ansätzen pro Probenahmetermin (in diesem Falls werden meist Headspace-Vials als Mikrokosmengefäße verwendet) oder die sukzessive Probenahme aus dem gleichen Gefäß. Mikrokosmenversuchsreihen, bei denen die Ansätze jeweils an den Probenahmeterminen geopfert werden, liefern statistisch unabhängige Werte und sind laut Wiedemeier (1998) und Wilson und Wilson (1997) besser zu interpretieren und mehrfachbeprobten Ansätzen vorzuziehen. Diese Form von Mikrokosmenversuchen erfordert jedoch die Parallelinkubation einer ausreichend großen Zahl von Gefäßen, was oft an Kapazitätsgrenzen stoßen kann. Die Festlegung der Probenahmeintervalle und damit der Probenahmetermine richtet sich vor allem danach, was für Abbauvorgänge betrachtet werden und in welchem Zeitrahmen Veränderungen der Konzentrationen zu erwarten sind. Bei einer Betrachtung von aeroben Abbauvorgängen beispielsweise, sollten ein- bis zweimal

pro Woche Proben genommen werden. Für die Untersuchung von anaeroben Vorgängen hat sich die Beprobung im Abstand von 1 bis 2 Monaten bewährt. Das Detektionslimit für Abbauraten bei einer 2-monatigen Beprobung über eine Dauer von 18 Monaten beträgt nach Wiedemeier et al. (1998) $1*10^{-3}$ bis $5*10^{-4}$ pro Tag. Prozesse mit einem langsameren Abbau könnten mit dieser Methode nicht mehr aufgelöst werden. Grundsätzlich ist es ratsam, während der Zeiträume, in denen ein Abbau stattfindet (beispielsweise nach einer lag-Phase), die Probenahmetermine zu verdichten, was allerdings meist schwer abzuschätzen ist. Mengen und Einzelheiten der Beprobung richten sich jeweils danach, welche Analysenparameter erhoben werden sollen (verschiedene Schadstoffe, Elektronenakzeptoren) und welche Phasen (Grundwasser, Sediment, Headspace) beprobt werden.

E5.3.2.9 Laufzeiten von Mikrokosmenversuchen

Die Gesamtlaufzeit von Mikrokosmenuntersuchungen richtet sich grundlegend danach, ob aerobe oder anaerobe Abbauprozesse betrachtet werden. Soll das anaerobe Abbaupotenzial bestimmt werden, herrscht allgemeiner Konsens darüber, dass die Versuche über einen längeren Zeitraum laufen sollten (12 - 18 Monate) (Brauner et al., 2002, Wilson und Wilson, 1997, Wiedemeier et al., 1998). Die Laufzeit der Mikrokosmenuntersuchungen ist zudem von der Intention der Versuche abhängig: um beispielsweise den Einfluss verschiedener Elektronenakzeptoren abzuschätzen, sind meist auch Laufzeiten von 6 bis 7 Monaten ausreichend. Für die Betrachtung aerober Abbauprozesse reicht ein Untersuchungszeitraum von zwei bis drei Monaten aus.

E5.3.2.10 Auswertung der Ergebnisse der Mikrokosmenuntersuchungen

Die Datenauswertung ist, sowohl im Hinblick auf die Ergebnisdarstellung als auch in Bezug auf die Bestimmung von Abbauraten, ein ganz wesentlicher Aspekt bei der Durchführung von Mikrokosmenversuchen. In der Literatur werden zu diesem Aspekt unterschiedliche Methoden beschrieben, vorgeschlagen und angewandt: Die gebräuchlichste Form der Ergebnisdarstellung ist es, die Konzentrationsveränderungen der Schadstoffe im Vergleich zu den Kontrollansätzen gegen die Zeit aufzutragen. Als biologischer Abbau wäre in diesem Falle die Differenzfläche zwischen den sterilen, abiotischen Kontrollen und den abbauaktiven Ansätzen zu bezeichnen (Madsen, 1991, Hunt et al., 1997). Eine andere Form der Darstellung wird von Hutchins (1997) gewählt: Die Konzentrationsveränderungen werden hier jeweils als Verhältnis zur Ausgangskonzentration dargestellt, was den Vorteil bietet, dass alle Abbaukurven auf einen Startwert von „1“, oder 100% normiert werden und somit alle unterschiedlichen Abbaukurven wesentlich besser miteinander verglichen werden können. Alternativ kann auch die Entwicklung in den aktiven Versuchsansätzen relativ zu den vergifteten Kontrollen dargestellt werden (Wilson Durant et al., 1999), wobei ebenfalls eine Normierung, allerdings unter Einbeziehung der Kontrollen, stattfindet. Bei der Variante von Hutchins (1997) werden durch die Abbaukurven also der biologische Abbau als auch abiotische Effekte erfasst, während bei der Darstellungsform von Wilson et al. (1999) ausschließlich der biologische Abbau graphisch dargestellt wird.

Will man aus den Mikrokosmendaten Abbauraten bestimmen, ist zunächst zu klären, welcher Ordnung der Abbau wahrscheinlich angehört, i.d.R. werden aber Abbauraten erster Ordnung bestimmt (Borden et al., 1997, Brauner et al., 2002, Durant et al., 1995, Ginn et al., 1995, Hunt et al., 1997, Hutchins et al., 1991, Hutchins, 1997, Nielsen et al., 1996, Shimp und Pfaender, 1985, Kao und Borden, 1997). Für die Bestimmung von Monod-Abbauraten wäre eine Chemostaten-Versuchsanordnung nötig (Shimp und Pfaender, 1985). Sollen Abbauraten erster Ordnung bestimmt werden, besteht zum einen die Möglichkeit, eine Regressionsrechnung durchzuführen. Die erhaltene Regressionsfunktion sollte die Form eines exponentiellen Abbaus haben: $C = C_0\ e^{-kt}$, wobei C_0 die Ausgangskonzentration, k die Abbaurate und t die Inkubationszeit darstellen. Einige Autoren bestimmen diese Abbauraten auch, indem sie zunächst den natürlichen Logarithmus der Konzentrationsentwicklung bilden und anschließend eine lineare Regression durchführen, was mathematisch demselben

Arbeitsschritt entspricht, in der Durchführung aber häufig praktikabler ist (Wilson und Wilson, 1997, Brauner et al., 2002, Wiedemeier et al., 1998). Ist die so bestimmte Abbaurate für die aktiven Ansätze größer als die der abiotischen Kontrollen, so ist die Schadstoffminderung stärker als rein physikalische Verluste und die Differenz der so bestimmten Abbauraten würde die biologische Verlustrate bzw. Netto-Abbaurate darstellen (Wilson und Wilson, 1997, Borden et al., 1997, Brauner et al., 2002). Dieser Schritt entfällt, wenn als Darstellungsform der Ergebnisse die Variante „Relativwert der vergifteten Kontrolle“ gewählt wird (Wilson Durant et al., 1999).

Ein wesentliches Problem bei der Bestimmung von Abbauraten stellen die unterschiedlichen Phasen des Abbaus (*lag*-Phase, exponentielle Abbauphase, asymptotische Phase) dar, welche nicht durch Abbauraten 1. Ordnung beschrieben werden können (Borden et al., 1997). Brauner et al. (2002) schlagen deshalb vor, für die Bestimmung der Abbauraten in den aktiven Ansätzen nur die Datenpunkte zu verwenden, die nach der lag-Zeit liegen und den Abbau widerspiegeln, während für die Kontroll-Mikrokosmen alle Datenpunkte zu Berechnung der Abbauraten genutzt werden sollten.

Neben der Entwicklung der Schadstoffkonzentrationen können auch weitere Parameter im Rahmen der Datenanalyse ausgewertet werden. Zur Berechnung des Verbrauches an Elektronenakzeptoren schlagen Brauner et al. (2002) beispielsweise die Bildung der Differenz zwischen den Konzentrationen in den aktiven und in den Kontroll-Mikrokosmen vor. Bezüglich einer Bilanzierung der Schadstoffe unter Berücksichtigung der Elektronenakzeptoren ist auf Held et al. (2006) zu verweisen.

Literatur

Aamand, J., Jørgensen, C., Arvin, E., Jensen, B. (1989): Microbial adaptation to degradation of hydrocarbons in polluted and unpolluted groundwater. Journal of Contaminat Hydrology 4, 299-312.

Alfreider, A., Vogt, C., Babel, W. (2003): Expression of Chlorocatechol 1,2-Dioxygenase and Chlorocatechol 2,3-Dioxygenase Genes in Chlorobenzene-Contaminated Subsurface Samples. Appl. Environ. Microbiol. 69(3), 1372-1376.

Arvin, E., Jensen, B., Aamand, J., Jørgensen, C. (1988): The Potential of free-living ground water bacteria to degrade aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds. Wat. Sci. Tech. 20(3), 109-118.

Bakermans, C. und E. L. Madsen (2002): Detection in coal tar waste-contaminated groundwater of mRNA transcripts related to naphthalene dioxygenase by fluorescent in situ hybridization with tyramide signal amplification. Journal of Microbiological Methods 50(1), 75 – 84.

Barbaro, J. R., Barker, J. F., Lemon, J. A., Mayfield, C. I. (1992): Biotransformation of BTEX under Anaerobic, Denitrifying Conditions: Field and laboratory observations. J. Contam. Hydrol. 11, 245-272.

Bast, E. (1999): Mikrobiologische Methoden: Eine Einführung in grundlegende Arbeitstechniken. Spektrum, Heidelberg.

Bedessem, M. E., Swoboda-Colberg, N. G., Colberg, P. J. S. (1997): Naphthalene mineralization coupled to sulphate reduction in aquifer-derived enrichments. FEMS Microbiology Lettres 152, 213-218.

Beller, H. R., Grbić-Galić, D., Reinhard, M. (1992): Microbial Degradation of Toluene under Sulfate-Reducing Conditions and the Influence of Iron on the Process. Appl. Environ. Microbiol 58, 786-793.

Bengtsson, G. (1985): Microcosm for Ground Water Research. In: Ward, C.H., Giger, W. McCarty, P.L.: Ground Water Quality. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.

Berghoff, A., Dethlefsen, F., Farahbakhsh, M., Wienberg, R., Mahro, B. (2005): Mikrokosmen-Versuche zur Bewertung von BTEX- und PAK-Abbauprozessen im Aquifer am Standort Castrop-Rauxel. In: DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.): KORA - Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden, KORA Statusseminar 2005, 147-157.

Bouchez, M., Blanchet, D., Vadecasteele, J. P. (1995): Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon by pure strains and by defined strain associations: inhibition phenomena and cometabolism. Appl. Microbiol. Biotechnol. 43, 156-164.

Borden, R. C., Hunt, M. J., Shafer, M. B., Barlaz, M. A. (1997): Anaerobic Biodegradation of BTEX in Aquifer Material. EPA/600/S-97/003.

Bradley, P. M., Landmeyer, J. E., Dinicola, R. S. (1998): Anaerobic oxidation of [1, 2-C-14]dichlorethene under Mn(IV)-reducing conditions. Appl. Environ. Microbiol. 64(4), 1560-1562.

Bradley, P. M., Chapelle, F. H., Landmeyer, J. E. (2001): Effect of Redox Conditions on MTBE Biodegradation in Surface Water Sediments. Environ. Sci. Technol. 35(23), 4643-4647.

Bradley, P. M. und F. H. Chapelle (1997): Kinetics of DCE and VC Mineralization under Methanogenic and Fe(III)-Reducing Conditions. Environ. Sci. Technol. 31, 2692-2696.

Brauner, J. S., Widdowson, M. A., Novak, J. T., Love, N. G. (2002): Biodegradation of a PAH Mixture by Native Subsurface Microbiota. Bioremediation Journal 6(1), 9-24.

Bregnard, T. P.-A., Höhener, P., Zeyer, J. (1998): Bioavailability and Biodegradation of Weathered Diesel Fuel in Aquifer Material under Denitrifying Conditions. Environmental Science and Chemistry 17(7), 1222-1229.

Burland, S. M., Edwards, E. A. (1999): Anaerobic benzene biodegradation linked to nitrate reduction. Appl. Environ. Microbiol. 65(2), 529-533.

Chapelle, F. H, Bradely, P. M., Lovely, D. R., Vroblesky, D. A. (1996): Measuring rates of biodegration in a contaminated aquifer using field and laboratory methods. Ground Water 34(4), 691-698.

Coates, J. D., Anderson, R. T., Lovley, D. R. (1996): Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Sulfate-Reducing Conditions. Appl. Environ. Microbiol. 62(3), 1099-1101.

Corseuil, H. X., Hunt, C. S., Dos Santos, R. C. F., Alvarez, P. J. J. (1998): The Influence of the Gasoline Oxygenate Ethanol on Aerobic and Anaerobic BTX Biodegradation. Water Research 32(7), 2065-2072.

Dethlefsen, F. (2004): Entwicklung und Anwendung reaktiver Tracerverfahren zur Bestimmung der Aquifer- Oxidationskapazität. Dissertaion der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Durant, N. D., Wilson, L. P., Bouwer, E. J. (1995): Microcosm studies of subsurface PAH-degrading bacteria from a former manufactured gas plant. J. Contam. Hydrol. 17, 213.237.

Edwards, E. A. und D. Grbić-Galić (1992): Complete Mineralization of Benzene by Aquifer Microorganisms under Strictly Anaerobic Conditions. Appl. Environ. Microbiol. 58(8), 2663-2666.

Forsberg, C. W. (1980): Sulfide Production from Cysteine by Desulfovibrio desulfuricans. Appl. Environ. Microbiol. 39(2), 453-455.

Flyvbjerg, J., Arvin, E., Jensen, B. K., Olsen, S. K. (1991): Biodegradation of Oil- and Creosote-Related Aromatic Compounds under Nitrate-Reducing Conditions. Butterworth-Heinemann, Stoneham. 473-479.

Flyvbjerg, J., Arvin, E., Jensen, B. K., Olsen, S. K. (1993): Microbial degradation of phenols and aromatic hydrocarbons in creosote-contaminated groundwater under nitrate-reducing conditions. Journal of Contaminant Hydrology 12, 133-150.

Ginn, J. S., Sims, R. C. und I. P. Murarka (1995): Evaluation of Biological Treatability of Soil Contaminated with Manufactured Gas Plant Waste. Hazardous waste & Hazardous Material 12(3), 211-222.

Goel, R. K., Cooper, A. T., Flora, J. R. V. (2003): Sodium azide interference in chemical and biological testing. J. Environ. Eng. Sci. 2, 407-411.

Griebler, C. und F. Mösslacher (2003): Grundwasserökologie. Facultas, Wien.

Harrison, I., Williams, G. M., Higgo, J. J. W., Leader, R. U., Kim, A. W., Noy, D. J. (2001): Microcosm studies of microbial degradation in a coal tar distillate plume. J. of. Contaminant Hydrology. 53(3-4), 319-340.

Heitkamp, M. A. und C. E. Cerniglia (1989): Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation by a Mycobacterium sp. in Microcosms Containing Sediment and Water from a Pristine Ecosystems. Appl. Environ Microbiol. 55(8), 1968-1973.

Held, Th. et al. (2006): Fachliche Grundlagen und Orientierungshilfen für die Anwendung von mikrobiologischen Methoden zur Erfassung des natürlichen Schadstoffabbaus im Grundwasser. DECHEMA/KORA-Fachpublikation, (in Vorbereitung).

Holm, P. E., Nielsen, P. H., Albrechtsen, H. J., Christensen, T. H. (1992): Importance of Unattached Bacteria and Bacteria Attached to Sediment in Determining Potentials for Degration of Xenobiotic Organic Contaminants in an Aerobic Aquifer. Appl. Environ. Microbiol. 58(9), 3020-3026.

Hunt, M. J., Schafer, M. B., Barlaz, M. A., Borden, R. C. (1997): Anaerobic Biodegradation of Alkylbenzenes in Laboratory Microcosms Representing Ambient Conditions. Bioremediation J. 1(1), 53-64.

Hutchins, S. R., Sewell, G. W., Kovacs, D. A., Smith, G. A. (1991): Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons by Aquifer Microorganisms under Denitrifying Conditions. Environ. Sci. Technol. 25(1), 68-76.

Hutchins, S. R. (1997): Effects of microcosm preparation on rates of toluene biodegradation under denitrifying conditions. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 18, 170-176.

Ishikawa, T., Zhu, B.-L., Maeda, H. (2006): Effect of sodium azide on the metabolic activity of cultural fetal cells. Technology and Industrial Health 22, 337-341.

Kao, C.-M. und R. C. Borden (1997): Site-Specific Variability in BTEX Biodegradation under Denitrifying Conditions. Ground Water 35(2), 305-311.

Kao, C. M., Kota, S., Ress, B., Barlaz, M. A., Borden, R. C. (2001): Effects of subsurface heterogeneity on natural bioremediation at a gasoline spill site. Water Science and Technology. 43(5), 341-348.

Kaspar, H. F. und J. M. Tiedje (1982): Anaerobic Bacteria and Processes In: Page, A.L., Miller, R.H. und D.R. Keeney (Hrsg.): Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties – 2nd Edition. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.

Kazumi, J., Caldwell, M. E., Suflita, J. M., Lovley, D. R., Young, L. Y. (1997): Anaerobic Degradation of Benzene in Diverse Anoxic Environments. Environ. Sci. Technol. 31, 813-818.

Lovley, D. R., Woodward, J. C., Chapelle, F. H. (1994): Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands. Nature 370, 128-129.

Lovley, D. R. und E. J. P. Phillips (1986): Organic Matter Mineralization with Reduction of Ferric Iron in Anaerobic Sediments. Applied and Environmental Microbiology 51(4), 683-689.

Lovley, D. R., Coates, J. D., Blunt-Harries, E. L., Phillips, E. J. P., Woodward, J. C. (1996): Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. Nature 382: 445-448.

Madigan, M.T., Martinko, J.M., Parker, J. (1997): Brock: Biology of Microorganisms. Prentice Hall International, Inc., Upper Saddle River.

Madsen, E. L. (1991): Determining in situ biodegradation – Facts and Challenges. Environ. Sci. Technol. 25(10), 1662-1673.

Madsen, E. L., Sinclair, J .L., Ghiorse, W. C. (1991): In Situ Biodegradation: Microbiological Patterns in a Contaminated Aquifer. Science 252, 830-833

Mahro, B. und G. Schaefer (1998): Bioverfügbarkeit als limitierender Faktor des mikrobiellen Abbaus von PAK im Boden – Ursachen des Problems und Lösungstrategien. Altlasten Spetrum 3/98, 127-134.

Marrs, T. C. und B. Ballantyne (2004): Pesticide Toxicity and International Regulation. John Wiley & Sons, Chichester.

McDonnel, G. und A. D. Russel (1999): Antiseptics and Disinfectants: Activitiy, Action, and Resistance. Clinical Microbiology Reviews. 12(1), 147-179.

McNally, D. L. Mihelcic, J. R., Lueking, D. R. (1998): Biodegradation of Three- and Four-Ring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Aerobic and Denitrifying Conditions. Environ. Sci. Technol. 32, 2633-2639.

Meckenstock, R., Steinle, P., van der Meer, J. R., Snozzi, M. (1998): Quatification of bacterial mRNA involved in degradation of 1,2,4-trichlorobenzene by Pseudomonas sp. strain P51 from liquid culture and from river sediment by reverse transcriptase PCR (RT/PCR). FEMS Microbiology Letters 167, 123-129.

Mundt, M., Althoff, K., Dott, W., Hollender, J. (2003): Microbial degradation of tar oil compounds under different redox conditions. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 31, 204-212.

Nales, M., Butler, B. J., Edwards, E. A. (1998): Anaerobic Benzene Biodegradation: A Microcosm Survey. Bioremed. J. 2, 125-144

Nielsen, P. H., Bjerg, P. L., Nielsen, P., Smith, P., Christensen, T. H. (1996): In Situ and Laboratory Determined First-Order Rate Constants of Specific Organic Compounds in an Aerobic Aquifer. Environ. Sci. Technol. 30, 31-37.

Oremland, R. S. und D. G. Capone (1988): Use of "Specific" Inhibitors in Biochemistry and Microbial Ecology. Adv. Microb. Ecol. 10, 285-383.

Pankhurst, E. S. (1971): The isolation and enumeration of sulphate-reducing bacteria, S.223-240. In: Shapton, D.A. und Bond G.G. (Hrsg.): Isolation of Anaerobes. Academic Press, New York.

Phelps, C. D., Kazumi, J., Young, L. Y. (1996): Anaerobic degradation of benzene in BTX mixtures dependant on sulfate reduction. FEMS Microbiol. Lett. 145, 433-437.

Pritchard, P. H. und A. W. Bourquin (1984): The Use of Microcosms for Evaluation of Interactions between Pollutants and Microorganisms. Adv. Microb. Ecol. 7, 133-215.

Rockne, K. J. und S. E. Strand (1998): Biodegradation of Bicyclic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Anaerobic Enrichments. Environ. Sci. Technol. 32, 3962-3967.

Sayler, G. S., Fleming, J. T., Nivens, D. E. (2001): Gene expression monitoring in soils by mRNA analysis and gene lux fusions. Current Opinion in Biotechnology 12(5), 455-460.

Schink, B. (2006): Microbially Driven Redox Reactions in Anoxic Environments: Pathways, Energetics, and Biochemical Consequences. Eng. Life Sci. 6(3), 228-233.

Schlegel, H. G. (1992): Allgemeine Mikrobiologie. Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

Schulze, S. und A. Tiehm (2003a): Redoxzonierung und mikrobieller Schadstoffabbau am Standort Stürmlinger Sandgrube. In: Schrenk V., Batereau K., Barczewski B., Weber K., Koschitzky H.-P. (Hrsg.): Mitteilungen des Instituts für Wasserbau 124, Universität Stuttgart, Symposium Ressource Fläche und VEGAS-Statuskolloquium 2003: 193-198.

Schulze S. und A. Tiehm (2003b): Untersuchungen des mikrobiellen PAK-Abbaus und Ermittlung dessen Mechanismen im Grundwasserleiter. Abschlussbericht zum BMBF-Vorhaben: Entwicklung einer Methode zum Nachweis der Stationarität von PAK-Fahnen im Grundwasser, Teilprojekt III FKZ 02WT9957/9

Schulze, S. und A. Tiehm (2004): Assessment of microbial natural attenuation in groundwater polluted with gasworks residues. Water Science & Technology 50(5), 347-353.

Schulze, S. (2004): Mikrobieller Abbau und Redoxzonierung im Abstrom einer teerölkontaminierten Altablagerung. Dissertation, Fakultät für Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften, Technische Universität Dresden.

Sharak Genthner, B. R., Townsend, G. T., Lantz, S. E., Mueller, J. G. (1997): Persistence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Components of Creosote Under Anaerobic Enrichment Conditions. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 32, 99-105.

Shimp, R. J. und F. K. Pfaender (1985): Influence of Easiliy Degradable Naturally Occurring Carbon Substrates on Biodegradation of Monosubstituted Phenols by Aquatic Bacteria. Appl. Environ. Microbiol. 49(2), 394-401.

Tiehm, A., Stieber, M., Werner, P., Frimmel, F. H. (1997): Surfactant-Enhanced Mobilization and Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Manufactured Gas Plant Soil. Environmental Science and Technology 31(9), 2570-2576.

Tiehm, A., Schulze, S., Müller, A. (2002): Handlungsoption „Natural Attenuation" – Natürlicher Abbau von Schadstoffen im Grundwasser. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser, Band 18, 65-78.

Webster, J. J., Hampton, G. J., Wilson, J. T., Ghiorse, W. C., Leach, F. R. (1985): Determination of Microbial Cell Numbers in Subsurface Samples. Ground Water 23(1), 17-25.

Weiner, J. M. und D. R. Lovley (1998): Rapid Benzene Degradation in Methanogenic Sediments from a Petroleum-Contaminated Aquifer. Appl. Envir. Microbiol. 64(5), 1937-1939.

Wiedemeier, T. H., Swanson, M. A., Mouton, D., Gordon, E., Wilson, W., Wilson, B., Campbell, D., Haas, P., Miller, R., Hanson, J., Chapelle, F. (1998): Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated solvents in ground water. EPA/600/R-98/128, Washington DC.

Wilson, B. H., Smith, G. B., Rees, J. F. (1986): Biotransformations of Selected Alkylbenzenes and Halogenated Aliphatic Hydrocarbons in Methanogenetic Aquifer Material: A Microcosm Study. Am. Chem. Society. 20(10), 997-1002.

Wilson, B. H. und J. T. Wilson (1997): Design and Interpretation of Microcosm Studies for chlorinated Compounds. In: Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of chlorinated Organics in Ground Water. EPA/540/R-97/504, Washington D.C.

Wilson Durant, L. P., D´Adamo, P. C., Bouwer, E. J. (1999): Aromatic Hydrocarbon Biodegradation with Mixtures of O2 and NO3 as electron acceptors. Environmental Engineering Science. 16(6), 487-500.

Wilson, J. T., Soo Cho, J., Wilson. B., Vardy, J. A. (2000): Natural Attenuation of MTBE in the Subsurface under Methanogenic Conditions. EPA/600/R-00/006, Cincinnati.

Wolf, D. C., Dao, T. H., Scott, H. D., Lavy, T. L. (1989): Influence of Sterilization Methods on Selected Soil Microbiological, Physical, and Chemical Properties. J. Environ Qual. 18, 39-44.

Ziechmann, W. (1980): Huminstoffe: Probleme, Methoden, Ergebnisse. Verlag Chemie, Weinheim.

E5.4 Übersicht über „Direct-Push“-Systeme mit Grundwasserprobenahme für teerölkontaminierte Standorte (verändert und ergänzt nach Panzner, 2003)

Verfahren		Bohrverfahren	Beschreibung	Entwicklung	Anbieter	Quellen
PN in evakuiertes Gefäß	GeoN (Glasbehälter)	CPT, RKS, Vorbohren	35-500 ml Glasbehälter typische Arbeitstiefe 5-30 m max. Arbeitstiefe 300 m, 6 funktionale Spitzen verfügbar, Reinigungsmöglichkeit	Geonordic AB		EPA (2004), Geonordic AB (2003)
	BAT™ EnviroProbe	CPT	Freilegen des Filters im Zielhorizont; Befüllen des 130 ml Glasbehälters über Septum und Doppelnadel	FUGRO Consult GmbH/ Geonordic AB	FUGRO Consult GmbH	FUGRO Consult GmbH (2003)
PN mittels Schöpfer	Hydrocone	CPT	1 l, arbeitet mit Argon-Gegendruck, liefert Werte zur hydraulischen Leitfähigkeit	The in-situ group		FUGRO Consult GmbH (2003)
	Hydropunch I und II	CPT, Vorbohren	Freilegen des Filters im Zielhorizont 500 ml Bailer; 2 Ventile	QED		NJDEP (1994), NJDEP (2003), FUGRO Consult GmbH (2003)
	ECOS-Hydrop®	DP	50-100 ml gasdichtes Schöpfgerät	ECOS		R. Bracke (2001)
PN mittels Vakuumpumpe	Waterloo Profiler for groundwater sampling	DP, RKS, "DP-tool-design"	Einsatztiefe bis 30 m, max. Grundwasserabstand 8 m u. G.; 3 mm Steigleitung; 40 ml Probeflaschen in Reihe; Reinigungsmöglichkeit, Bohrlochversiegelung	University of Waterloo, Ontario, Kanada	Precision ltd.	PRECISION ltd. (2003), M.A. Guilbeault, B.L. Parker, J.A.Cherry (2003), S.E. Pitkin, J. A. Cherry, R. A. Ingleton, M. Broholm (1999)
mittels Vakuum	Auger head sampling	Hohlschnecken-bohrung	Poröse Messingspitze am Kopf der Schnecke starr fixiert, aus Reservoir wird abgesaugt	Gartner Lee Limited/Site Investigation Services Ldt.; Whitehourse Yukon		J.A. Cherry, R.W. Grillham, E.G. Anderson, P.E. Johnson (1983)

	Verfahren	Bohrverfahren	Beschreibung	Entwicklung	Anbieter	Quellen
	Drive-Point-Profiler®	"DP-tool-design" (AW-rod)	Reinigung möglich, kontinuierliche Probenahme - keine weiteren Angaben-	Solinst Solinst Canada Ltd.		Solinst (2003)
PN mittels Tauchpumpe	Cone Sipper®	CPT	in-situ-Reinigung Kammervolumen = 80 ml Airlift-Pumpe Filter 1 x 51-254 µm; 1 x 38-100 µm	Applied Research Associates, Inc.; Willie	VERTEK	VERTEK ltd. (2003) Hanford's Environmental Restoration Project (2001) FUGRO Consult GmbH (2003)
	Sreen Point Samler 15/16	DP	1 m Filterstrecke wird in-situ freigelegt; empfohlen dazu low-flow-Tauchpumpe, aber auch Saugen oder Schöpfen möglich	Geoprobe[R] Systems Inc.		Geoprobe[R] Systems Inc. (2003a)
	Groundwater Profiler (Tool für DT 21)	DP	Bis 30 cm Filterstrecke wird in-situ freigelegt; empfohlen dazu low-flow-Tauchpumpe	Geoprobe[R] Systems Inc.		EPA (2003), Geoprobe[R] Systems Inc. (2003b)
	GeoWater I und II	Rammen (Schwere Rammsonde), Vorbohren mit Hohlschnecken-bohrung	GeoWater I (mittels Schwerer Rammsonde) bis ca. 15 m GeoWater II (Vorbohren mit Hohlschnecken-bohrung) bis ca. 30 m; 30 cm Filterstrecke; Kammerventilpumpe	Wöltjen GmbH/Geo-data		GeoWater© (2005), GEO-data GmbH (2001), UBV Umweltbüro GmbH Vogtland / GEO-data (2002)

Verwendete Abkürzungen: CPT – Drucksondierung („Cone Penetrometer“), DP – „Direct-Push“ - Aufschluss- und Beprobungswerkzeuge, das in ein hohles Sondiergestänge eingeführt wird, welches mit Druck, Rammen, Vibration oder Rotation in den Untergrund eingebracht wurde, PN – Probenahme, RKS – Rammkernsondierung

Literatur

EPA (2004): EPA (United States Environmental Protection Agency) vendors list; ground water sampling; www.frtr.gov/matrix2/appd_a/vendor.html

Geonordic AB (2003): General Information about the GeoN Groundwater sampler; www.geonordic.se

FUGRO Consult GmbH (2003): Grundwasserprobenehmer BAT www.fugro.de/pages/bat.html

NJDEP (2003): New Jersey Department of Environmental Protection; Alternative Water Sampling, Techniques Guide; www.state.nj.us/dep/srp/regs/agws/agws_06.htm

NJDEP (1994): New Jersey Department of Environmental Protection, Site Remediation Program; Hazardous Site Science Element CN 413, TRENTON, NJ 08625; Alternative Ground Water Sampling Techniques Guide

Bracke, R. (2001): Direct-Push-Technologien, ECOS-Umwelttechnische und wissenschaftliche Publikationen

PRECISION ltd. (2003): Technical Note No.3; The Waterloo Profiler for Groundwater Sampling; www.precision.com

Guilbeault, M. A., Parker, B. L., Cherry, J. A. (2003): Accurate assessment of natural attenuation using depth discrete multi-level monitoring: evidence at three chlorinated sites, www.containment.fsu.edu/cd/content/pdf/316.pdf

Pitkin, S. E., Cherry, J. A., Ingleton, R. A., Broholm, M. (1999): Field demonstration using the Waterloo ground water profiler; Ground Water Monitoring Review: S. 122-131

Cherry, J. A., Grillham, R. W., Anderson, E. G., Johnson, P. E. (1983): Migration of contaminants in groundwater at a landfill, a case study; Journal of Hydrology, 63: S. 31-49

Solinst (2003): Groundwater Monitoring Instruments; www.solinst.com

VERTEK ltd. (2003): Conesipper Groundwater sampler; www.vertek.ara.com

Hanford's Environmental Restoration Project (2001): Technology Deployment Fact sheet; ConeSipper for Cone Penetrometer; www.bhierc. com/opportunities/technology/documents/ FY2001FactSheets/ConeSipper.pdf

GeoprobeR Systems Inc. (2003a): Screen Point 15 and Point 16, Produktbezogener Auszug aus den Internetseiten der Firma; www.geoprobe.com

EPA (2003): United States Environmental Protection Agency, Field Analytic Technologies Encyclopedia (FATE); Direct-Push Technologies-Direct-Push Groundwater Samplers; http://www.ttclients.com/encyclopedia/direct_push/dpgroundwater.asp

GeoprobeR Systems Inc. (2003b): D21 Groundwater profiler, Produktbezogener Auszug aus den Internetseiten der Firma; www.geoprobe.com

GEO-data GmbH (2001): Qualitätssicherungshandbuch SOP-Nr. SP001902-geo Water;

UBV Umweltbüro GmbH Vogtland / GEO-data (2002): Abschlußbericht Abschließende Gefährdungsabschätzung / Detailuntersuchung des Grundwassers im Raum Wülknitz, Dresden/Garbsen, unveröffentlicht lknitz

GeoWater© (2005): http://www.ub-woeltjen.de

Panzner, G. (2003): Beitrag zur Methodik der Erkundung von teerölkontaminierten Standorten als Grundlage für Natural-Attenuation (NA) – Konzepte, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten

E5.5 Integrale Erkundungsverfahren/Immissionspumpversuche

E5.5.1 Prinzip

Beim integralen Erkundungsverfahren werden an einem definierten Kontrollquerschnitt Pumpmaßnahmen durchgeführt (s. Abbildung 1), bei denen die Positionen eines oder mehrerer Pumpbrunnen, die Pumpraten und die Pumpzeiten so gewählt werden, dass eine Schadstofffahne komplett über ihre gesamte Breite erfasst wird (Immissionspumpversuche). In den Pumpbrunnen werden während der Pumpmaßnahmen für einen oder mehrere Schadstoffe die Konzentrationsganglinien gemessen. Die Untersuchung erfolgt daher zunächst tiefengemittelt. Durch die Vergrößerung des Probenahmevolumens infolge des Pumpens und durch das „Ausmitteln" der Effekte der kleinräumigen Aquiferparametervariabilität (d.h. der räumlichen Variabilität von Punkt-konzentrationsmessungen) resultiert bei der integralen Messung insgesamt eine hohe Erkundungssicherheit.

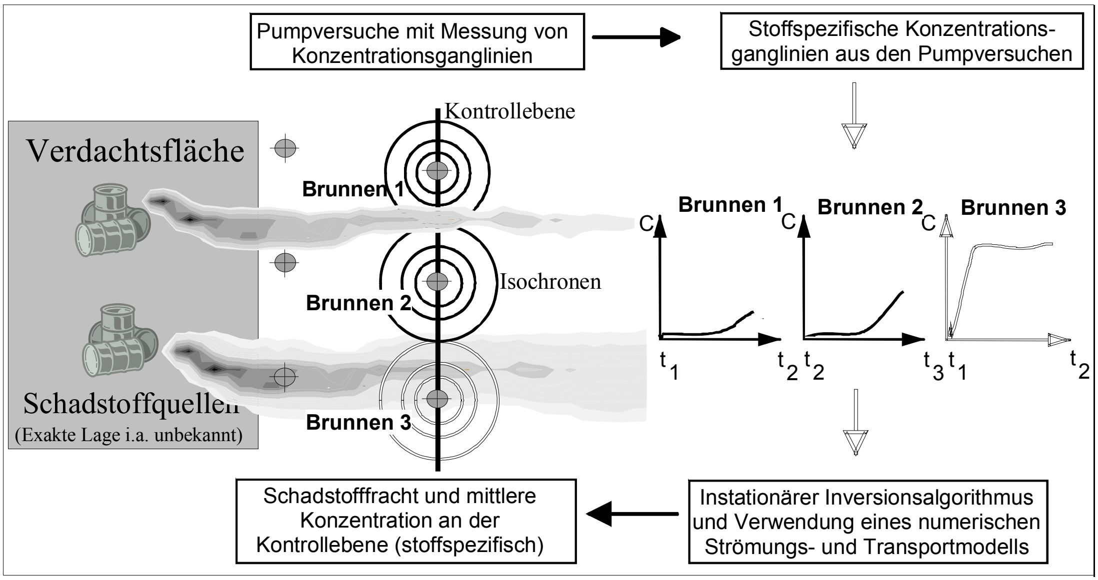


Abbildung 1: Prinzipskizze zur Vorgehensweise beim integralen Messansatz mit Tiefenmittelung zur Bestimmung der Gesamt-Schadstofffracht und der mittleren Immissionskonzentration (Ptak et al., 2004)

Unter Einsatz eines instationären Inversionsalgorithmus und optimalerweise eines numerischen Strömungs- und Transportmodells für den untersuchten Standort lässt sich dann aus den Konzentrationsganglinien die Gesamt-Schadstofffracht bestimmen. Dabei werden, stark vereinfachend dargestellt, bei der Inversion zunächst für jeden Pumpbrunnen Isochronen zu den Probenahmezeitpunkten der Konzentrationsganglinie berechnet. Diese Isochronen definieren gleichzeitig Stromröhren im ungestörten, natürlichen Grundwasserströmungsfeld (s. Abbildung 2).

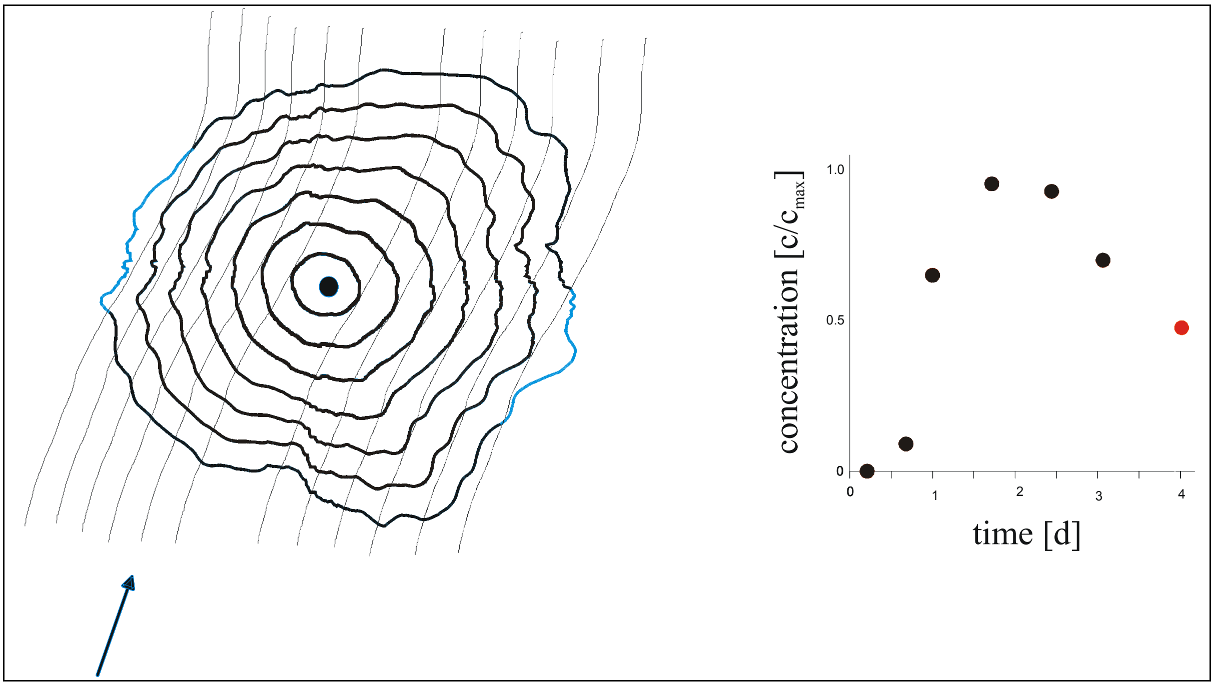


Abbildung 2: Beispiel für Isochronen um den Pumpbrunnen und Stromröhren in der natürlichen Grundwasserströmung (links) sowie gemessene Konzentrationsganglinie aus der Anwendung des integralen Erkundungsverfahrens (Bauer et al., 2002)

Ein einzelner Konzentrationswert der Konzentrationsganglinie kann als Mittelwert (Mischwert) über die entsprechende Isochrone betrachtet werden. Unter der Annahme, dass der Konzentrationsgradient in Transportrichtung auf der Skala der Isochronen vernachlässigbar ist, wird dem Stromröhrenbereich, der durch die erste (kleinste) Isochrone definiert ist (s. Abbildung 2), der erste Konzentrationswert der Ganglinie als Konzentration in natürlicher Grundwasserströmung zugewiesen. Die zweite Konzentrationsmessung ist für die zweite Isochrone repräsentativ. Für diese zweite Isochrone ist die Konzentration für die Abschnitte, die von der Stromröhre des ersten Konzentrationswerts begrenzt werden, über die vorherige Bestimmung bereits bekannt. Für die übrigen Isochronenabschnitte der zweiten Isochrone, und damit für die nächsten Stromröhren rechts und links, lassen sich dann über Bilanzierungsansätze aus dem zweiten Konzentrationswert der Ganglinie die mittleren Konzentrationen in natürlicher Grundwasserströmung berechnen. Diese Vorgehensweise wird für alle nachfolgenden Konzentrationswerte der Ganglinie wiederholt. Eine Nichteindeutigkeit der Inversion kann dabei berücksichtigt und reduziert werden (z.B. Ptak et al., 2000). Die Schadstofffracht wird anschließend über eine Integration der erhaltenen (möglichen) Konzentrationsverteilung (s. weiter unten) mit der Grundwasserströmung über die von den Isochronen erfasste Abstrombreite am Kontrollquerschnitt erhalten. Die mittlere Immissionskonzentration kann über eine (durchflussgewichtete) Mittelung der Konzentrationsverteilung berechnet werden. Ein numerisches Strömungs- und Transportmodell erlaubt dabei insbesondere die Berücksichtigung der Aquiferheterogenität, lokaler hydraulischer Gradienten und der gegenseitigen Beeinflussung bei Durchführung mehrerer Pumpmaßnahmen.

In Abbildung 2 ist die prinzipielle Vorgehensweise bei der Anwendung des integralen Erkundungsansatzes dargestellt. Detaillierte Angaben zur Vorgehensweise bei der integralen Erkundung mit Tiefenmittelung und zu der instationären (analytischen und numerischen) Inversion der Schadstoff-Konzentrationsganglinien sind z.B. in Teutsch et al., (2000), Ptak et al., (2000), Ptak und Teutsch, (2000), Schwarz, (2002), Bayer-Raich, (2004) und Bayer-Raich et al., (2003, 2004) sowie weiter unten im Text enthalten.

Falls darüber hinaus die genaue räumliche Zuordnung von Schadstofffrachten bzw. Konzentrationswerten entlang eines definierten Kontrollquerschnitts innerhalb der Abstromfahne erforderlich ist, kann das Erkundungsverfahren zu einem differentiellen Verfahren erweitert werden (Ptak et al., 2000). Dabei betreibt man zeitlich hintereinander mehrere Pumpbrunnen so, dass sich ihre Einzugsgebiete überlappen. Die bei einer Überlagerung der Einzugsgebiete in den Pumpbrunnen gemessenen Konzentrationsganglinien enthalten dann Mehrfachinformation, welche über den instationären Inversionsalgorithmus schließlich die räumliche Zuordnung der Frachten bzw. Konzentrationen am Kontrollquerschnitt erlaubt. Eine infolge der Aquiferheterogenität verbleibende Erkundungsunsicherheit kann dabei über geostatistische / stochastische Ansätze quantifiziert werden.

E5.5.2 Tiefenorientiertes integrales Erkundungsverfahren

An vielen Standorten wird eine ausgeprägte Tiefendifferenzierung der Schadstoffbelastung beobachtet. Die Kenntnis der vertikalen Verteilung von Schadstoffkonzentrationen und auch Frachten wird in einer solchen Situation wichtig, denn nur so lassen sich die relevant kontaminierten Aquiferbereiche identifizieren und gezielt, unter Kostenersparnis, einer Sanierung zuführen, oder aber die Schadstoffquellen lokalisieren.

Während bisher bei den Immissionspumpversuchen in einem Pumpbrunnen nur tiefenintegrierte Schadstoffkonzentrationsganglinien gemessen wurden, müssen nun zur Erfassung der Tiefendifferenzierung der Schadstoffverteilung in den Pumpbrunnen Multilevel-Schadstoffkonzentrationsganglinien gemessen werden.

Hierzu ist es erforderlich, eine geeignete Pumpbrunnen-Multilevel-Probenahmeeinrichtung einzusetzen (Ptak et al., 2004) und zur Auswertung der gemessenen Multilevel-Konzentrationsganglinien die instationären Lösungen, Inversionsalgorithmen und Auswerteprogramme für die Anwendung in drei Dimensionen zu modifizieren. Die Vorgehensweise ist dabei, den Grundwasserleiter in einzelne Schichten entsprechend der vertikalen Durchlässigkeitsverteilung zu unterteilen, die dann gemäß ihrer jeweiligen Parametrisierung einzeln betrachtet werden. Durch eine zusammenfassende Auswertung der Messdaten, die an den einzelnen Schichten gewonnen wurden, ergibt sich dann ein tiefenorientiertes Abbild der Konzentrationsverteilung im Grundwasserleiter. In Abbildung 3 ist die Vorgehensweise bei der Anwendung des integralen Erkundungsverfahrens in drei Dimensionen skizziert.

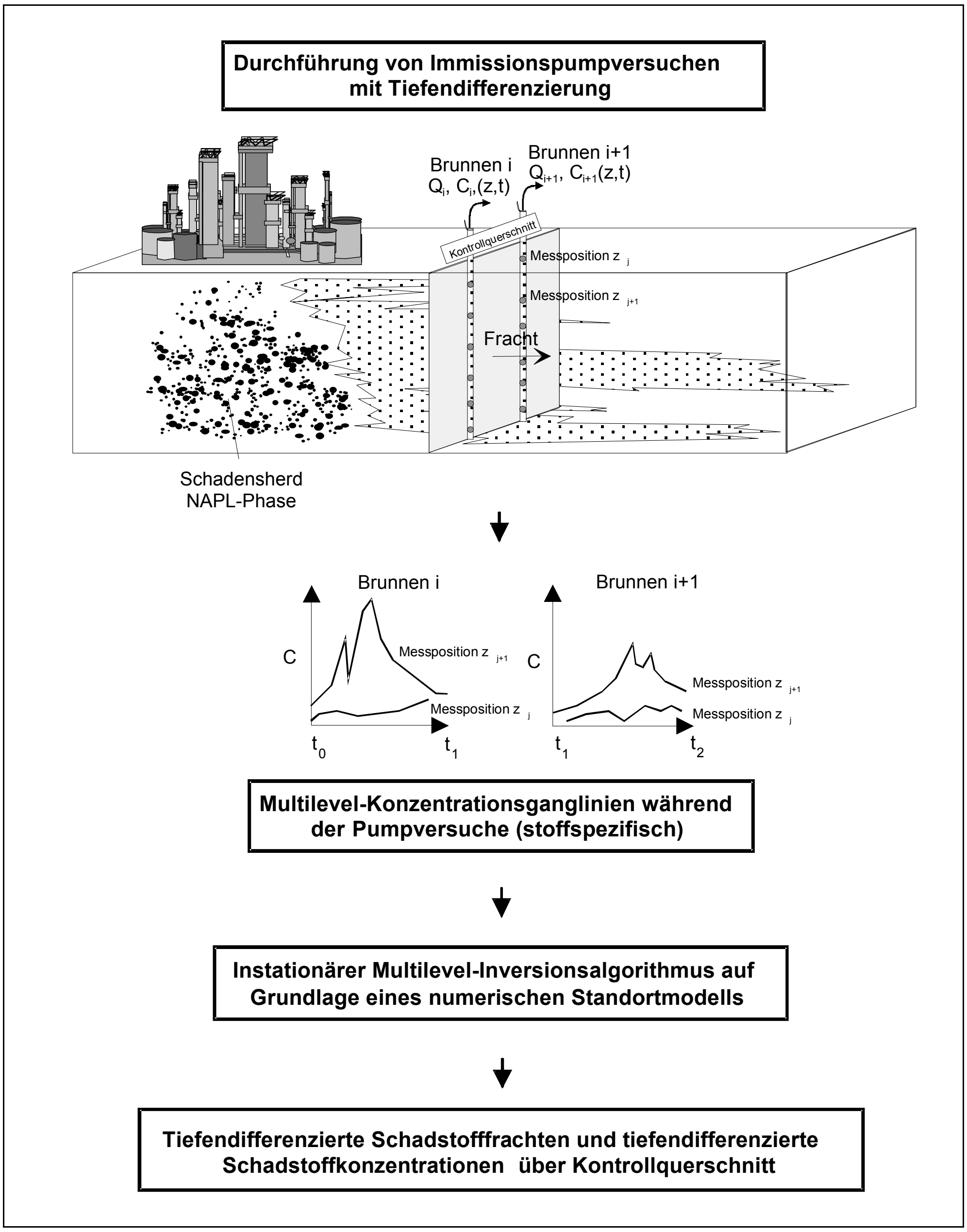


Abbildung 3: Anwendung des integralen Abstrom-Erkundungsverfahrens in drei Dimensionen

Als Ergebnis aus der Anwendung erhält man tiefendifferenzierte Schadstofffrachten über den Kontrollquerschnitt und tiefendifferenzierte mittlere Konzentrationen über den Kontrollquerschnitt (Mittelung senkrecht zur Fließrichtung am Kontrollquerschnitt). Bei einer differentiellen Vorgehensweise mit nacheinander überlappenden Einzugsgebieten der Pumpbrunnen kann wieder auch eine genauere Verteilung der tiefendifferenzierten Frachten bzw. Konzentrationen entlang des Kontrollquerschnitts erhalten werden. Es können dann auch Maximalkonzentrationen und ihre mögliche räumliche Lage angegeben werden. Somit können die Schadstoffbelastung im Abstrom eines Schadensherds genau quantifiziert, die Fahne lokalisiert und nur die belasteten Aquiferbereiche gezielt der Sanierung zugeführt werden.

E5.5.3 Auswerteverfahren

Es sei zuerst angemerkt, dass die nachfolgend beschriebenen Auswerteverfahren auch für die tiefengemittelte integrale Erkundung eingesetzt werden können.

Zur ersten Auswertung von Multilevel-Konzentrationsganglinien steht ein tiefendifferenzierendes analytisches Auswertesystem zur Verfügung, das auf der Anwendung einer analytischen Lösung des Inversionsproblems auf einzelne als homogen angenommene Modellschichten, für die Multilevel-Konzentrationsganglinien vorliegen, basiert. Die analytische Lösung lautet (Schwarz, 2002, Bayer-Raich, 2004):

$$M = 2\sum_{i=1}^{n} \hat{c}_i \, Q_i \quad \textbf{\textit{mit}} \quad \hat{c}_i = \frac{c_i \dfrac{\pi}{2} - \sum\limits_{k=1}^{i-1} \hat{c}_k \left(\arccos \dfrac{r_{k-1}}{r_i} - \arccos \dfrac{r_k}{r_i} \right)}{\arccos\left(\dfrac{r_{i-1}}{r_i} \right)} \qquad (1)$$

wobei M die Schadstofffracht in einer bestimmten Schicht senkrecht zum Kontrollquerschnitt und c_i die zum Zeitpunkt t_i im Förderstrom des Pumpbrunnens tiefenorientiert gemessene Konzentration, d.h. $c(t_i)$, darstellen. Die Variable $\hat{c}_i$ ist das schichtspezifische Mittel der Konzentrationen von zwei Stromröhren des natürlichen Grundwasserströmungsfeldes, positioniert links und rechts des Pumpbrunnens, im Abstand r (mit $r_{i-1} < r < r_i$). Hier sei angemerkt, dass bei der Inversion der Konzentrationsganglinien ohne Zusatzinformation (z.B. Punktmessungen im Raum, Information aus der Überlagerung der Einzugsgebiete mehrerer Brunnen, s. z.B. Ptak et al., 2000) keine eindeutige Lösung gefunden werden kann, denn die Interpretation der Konzentrationsganglinie kann entweder zu einer Schadstofffahne rechts oder links neben dem Pumpbrunnen oder zu insgesamt zwei Schadstofffahnen rechts und links neben dem Brunnen führen (s. z.B. Jarsjö et al., 2005). Die Auswertung muss dann auf sicherer Seite erfolgen. $Q_i = k|\nabla h| b(r_{i-1} - r_i)$ ist der natürliche Grundwasserfluss senkrecht zur Kontrollebene in jeder der links und rechts vom Pumpbrunnen gelegenen Stromröhren in einer Schicht, und $r_i = \sqrt{Qt_i / \pi b \phi}$ ist der Radius der Isochrone nach der Zylinderformel zum Zeitpunkt t_i, wobei Q die schichtspezifische Pumprate am Pumpbrunnen darstellt. Die Variable b ist die Schichtmächtigkeit, ϕ die Porosität und n die Gesamtzahl der Konzentrationsmesswerte in der schichtspezifischen Konzentrationsganglinie. Für den ersten Zeitschritt gilt $\hat{c}_1 = c_1$. Weitere Details sind z.B. in Bockelmann et al. (2001) enthalten.

Die analytische Multilevel-Lösung eignet sich insbesondere für eine erste Auswertung von Multilevelkonzentrationsganglinien, wenn die vertikalen Strömungskomponenten im Aquifer gering sind und wenn die Isochronen aufgrund der hydraulischen Situation annähernd kreisförmig sind. Dies ist der Fall, wenn die Einflüsse der Heterogenität und der natürlichen Grundwasserströmung, z.B. im Falle relativ kurzer Pumpzeiten und relativ großer Pumpraten, gering sind.

Zur Berücksichtigung der natürlichen Grundwasserströmung ist auch ein erweitertes tiefendifferenzierendes analytisches Auswertesystem verfügbar. Die erweiterte analytische Lösung für homogene Aquiferschichten (Bayer-Raich et al., 2004) ist als eine Auswerteoption in ein numerisches Auswertesystem (CSTREAM, Bayer-Raich et al., 2003, Bayer-Raich, 2004)

integriert. Damit ist es möglich, die Verformung der Isochronen der einzelnen Pumpbrunnen bei der Inversion einzubeziehen. Die Lösung lautet (Bayer-Raich et al., 2004):

$$M_{CP} = 2\ q_0\, b \sum_{i=1}^{n} \overline{C_i} \int_{\ell_{CP}} \xi_i(x)\, d\ell \qquad (2a)$$

mit

$$\overline{C_i} = \frac{C_w(t_i)\dfrac{Q}{2\,b} + \sum_{j=1}^{i-1} \overline{C_j} \oint_{\ell_I(t_i)} \xi_j(x)\, \vec{q}_w(x,y)\, \vec{n}\, d\ell}{-\oint_{\ell_I(t_i)} \xi_i(x)\, \vec{q}_w(x,y)\, \vec{n}\, d\ell} \qquad (2b)$$

$$\xi_i(x) = \begin{cases} 1 & \text{falls } x \text{ zur Stromröhre } j \text{ gehört} \\ 0 & \text{ansonsten} \end{cases}$$

wobei M_{CP} die Schadstofffracht in einer bestimmten Schicht senkrecht zum Kontrollquerschnitt, Q die schichtspezifische Pumprate am Pumpbrunnen, b die Aquiferschichtmächtigkeit, $\vec{q}_w(x,y)$ das konvergente Strömungsfeld, q_0 die parallele natürliche Grundwasserströmung senkrecht zum Kontrollquerschnitt, $\ell_I(t)$ die Isochronenlänge zu einer Zeit t, ℓ_{CP} die Länge der Kontrollebene, $\vec{n}$ den Einheitsvektor senkrecht zur Isochrone und $C_w(t_i)$ die tiefenorientiert gemessene Konzentration im Förderstrom des Pumpbrunnens zum Zeitpunkt t_i darstellen.

Zur numerischen Auswertung von Multilevel-Konzentrationsganglinien, mit der auch heterogene Grundwasserströmungsverhältnisse und komplexe Randbedingungen berücksichtigt werden können, steht das Programm CSTREAM (Bayer-Raich et al., 2003, Bayer-Raich, 2004) zur Verfügung. Die mathematische Formulierung ist detailliert in Bayer-Raich (2004) dargestellt.

E5.5.4 Konditionierung

Die Inversion der Konzentrationsganglinien ist in der Regel nicht eindeutig, da es verschiedene Möglichkeiten der Schadstoffverteilung im Grundwasserleiter gibt, welche die gemessene Konzentrationsganglinie darstellen könnte (z.B. Jarsjö et al., 2005). Der Inversionsalgorithmus erfüllt dabei die Massenerhaltungsgleichung, kann aber zunächst nicht genau definieren, wie die Masse im Grundwasserleiter verteilt ist. Drei Varianten der Schadstoffverteilung in der Fahne sind in CSTREAM implementiert und werden dort als (in Richtung Unterstrom betrachtet) linksseitige, symmetrische und rechtsseitige Lösung bezeichnet (z.B. Jarsjö et al., 2005).

Eine Konditionierung der CSTREAM-Inversionslösung mittels Punktkonzentrationsmessungen kann helfen, die tatsächliche Fahnenposition näher einzugrenzen. Nach einer Erweiterung bietet CSTREAM die Möglichkeit, so genannte Constant Concentration Zones (CCZ) zu definieren. Diese Constant Concentration Zones haben jeweils den Umfang von mindestens einer Stromröhre (s. Abbildung 2) im natürlichen Grundwasserströmungsfeld und sind für Bereiche im Einzugsgebiet eines IPV repräsentativ, in denen z.B. mittels Direct-Push-Verfahren oder in Messstellen Punktkonzentrationswerte für die untersuchten Schadstoffe bestimmt worden sind. In einem visuellen Abgleich wird bestimmt, welche Stromröhre welche Punktkonzentrationsmessung repräsentiert. Diese werden als CCZ räumlich definiert

und CSTREAM die CCZ-Position und die gemessenen Punktkonzentrationswerte vorgegeben. Bei der konditionierten Auswertung berücksichtigt das erweiterte CSTREAM die CCZ mit konstanter Konzentration, d.h. mit der gemessenen Punktkonzentration, und gleicht nur die Konzentration die der CCZ gegenüberliegenden Stromröhre aus, wobei die Massenerhaltung eingehalten wird. Bei allen anderen Stromröhren wird der symmetrische Fall angenommen.

E5.5.5 Integrale Charakterisierung des Schadensherds bzw. der Quelle (Quellstärke)

Zur integralen Charakterisierung des Schadensherds bzw. der Schadstoffquelle wird eine Kontrollebene zur Durchführung von Immissionspumpversuchen direkt unterstromig des Schadensherdbereichs implementiert (s. Abbildung 4).

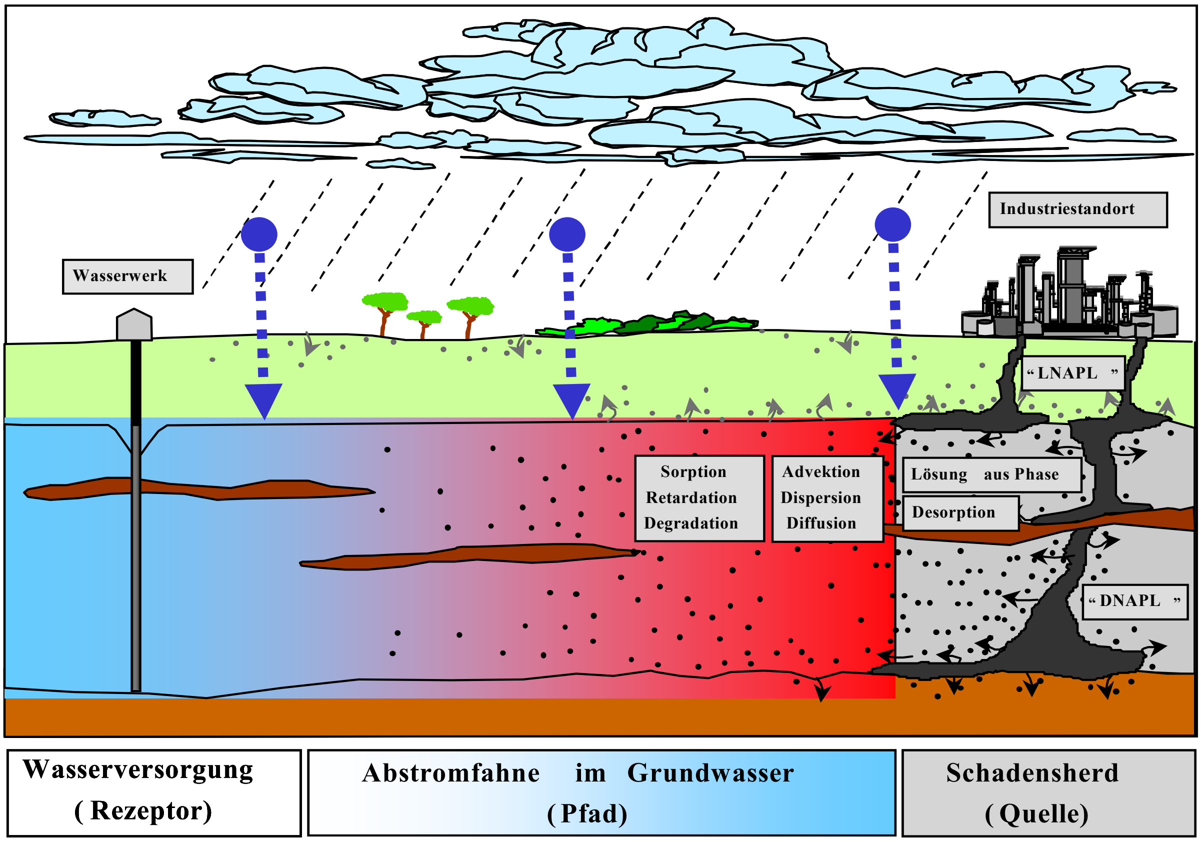


Abbildung 4: Anwendung des integralen Abstrom-Erkundungsverfahrens an mehreren Kontrollebenen zur Eingrenzung und Charakterisierung der Schadstofffahne (Pfeile kennzeichnen die Lage der Kontrollebenen, Beispiel mit drei Kontrollebenen, nach Vorlage Universität Tübingen)

Somit läßt sich die emittierte Schadstofffracht, ihre räumliche Verteilung und die Konzentrationsverteilung über die Kontrollebene (s. auch Abbildung 5) mit einer hohen Erkundungssicherheit ermitteln. Die Ergebnisse erlauben unter Anwendung von Backtracking-Verfahren (z.B. Jarsjö et al., 2005) auch Rückschlüsse über die Lage des Schadensherdes.

E5.5.6 Integrale Charakterisierung der Schadstofffahne und des NA-Potenzials

Eine Anwendung der integralen Erkundung über Immissionspumpversuche an mehreren Kontrollquerschnitten in unterschiedlicher Entfernung im Abstrom einer Verdachtsfläche (s. Abbildung 4) erlaubt die in-situ Bestimmung von stoffspezifischen Natural-Attenuation-Raten im Feldmaßstab, basierend auf der Änderung der Schadstofffrachten an den Kontrollquerschnitten. Unter der zunächst vereinfachenden Annahme eines Prozesses erster Ordnung ohne Retardation kann somit die stoffspezifische effektive NA-Rate λ [1/T] beschrieben werden als (s. auch Bockelmann et al., 2001):

$$I_{t,KE(II)} = I_{t,KE(I)} e^{-\lambda \Delta t} \qquad (3)$$

und

$$\lambda = -\ln\left(\frac{I_{t,KE(II)}}{I_{t,KE(I)}}\right)\frac{1}{\Delta t} \qquad (4)$$

wobei $I_{t,KE(I)}$ und $I_{t,KE(II)}$ die Schadstoffmassenflüsse an den Kontrollebenen I und II und Δt die mittlere Transportzeit zwischen den betrachteten Kontrollebenen repräsentieren.

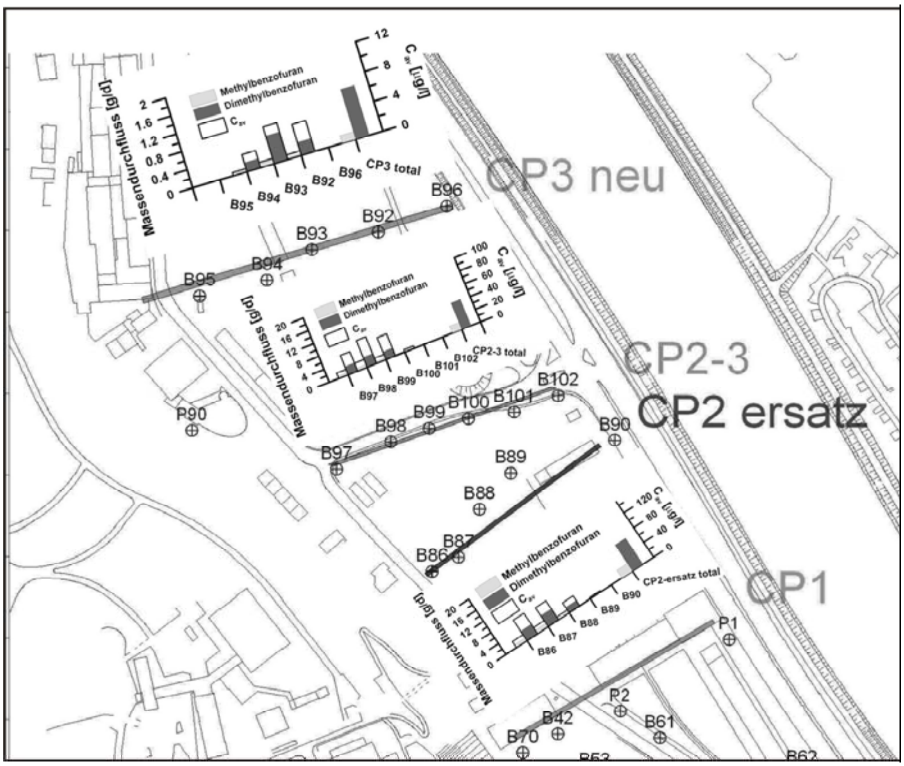


Abbildung 5: Beispiel zur Eingrenzung der Lage von Schadstofffahnen und zur Charakterisierung des NA-Potenzials über die integrale Bestimmung von Schadstoffmassenfrachten und mittleren Konzentrationen (CAV) an mehreren Kontrollebenen (3 Kontrollebenen, IPV-spezifische Auftragung und Summe der Frachten, jeweils rechts aufgetragen)

Über die Bestimmung der räumlichen Konzentrations- und Schadstoffmassenflussverteilung lässt sich die Lage der Schadstofffahne abgrenzen (s. Abbildung 5). Abbildung 5 indiziert einen recht schmalen Fahnenverlauf, mit Schwerpunkt in Richtung der Messstellen B86, B98 und B93.

Über numerische Backtracking-Verfahren mit Berücksichtigung stoffspezifischer reaktiver Transporteigenschaften lässt sich darüber hinaus auch eine Eingrenzung der Lage potentieller Schadensherde bzw. Quellen und von Gebieten ohne Schadstoffquellen vornehmen (Ptak et al., 2003, Jarsjö et al., 2005).

Die mit Hilfe von Gleichung 4 bestimmten effektiven NA-Raten sind Summenparameter und beinhalten alle natürlichen Prozesse der Frachtenreduktion entlang des Transportwegs. Durch die Kopplung des Verfahrens an eine prozessbasierte reaktive Transportmodellierung (z.B. Liedl und Ptak, 2003) kann in einem zweiten Schritt der relative Beitrag einzelner reaktiver Transportprozesse (z.B. der Sorption und des Bioabbaus) zur Reduzierung der Schadstofffrachten bestimmt und damit auch ein Nachweis von NA erhalten werden (z.B. Peter et al., 2001).

Literatur

Bauer, S., Bayer-Raich, M., Holder, T., Kolesar, Ch., Müller, D., Ptak, T. (2004): Quantification of groundwater contamination in an urban area using integral pumping tests. Journal of Contaminant Hydrology, 75, 183-214, ISSN 0169-7722.

Bayer-Raich, M. (2004): Integral pumping tests for the characterization of groundwater contamination. PhD Thesis, Center for Applied Geoscience, Universität Tübingen, 112 pp.

Bayer-Raich, M., Jarsjö, J., Holder, T., Ptak, T. (2003): Numerical estimations of contaminant mass flow rate based on concentration measurements in pumping wells. – Calibration and Reliability in Groundwater Modelling: A Few Steps Closer to Reality (Proceedings of ModelCARE'2002, Prague, Czech Republic, June 2002) IAHS Publ. No. 277: 10–16.

Bayer-Raich, M., Jarsjö, J., Liedl, R., Ptak, T., Teutsch, G. (2004): Average contaminant concentration and mass flow in aquifers from time dependent pumping well data: analytical framework. – Water Resour. Res. 40: W08303, doi:10.1029/2004/WR003095.

Bockelmann, A., Ptak, T., Teutsch, G. (2001): An analytical quantification of mass fluxes and natural attenuation rate constants at a former gasworks site. – Journal of Contaminant Hydrology. 53(3-4): 429–453.

Jarsjö, J., Bayer-Raich, M., Ptak, T. (2005): Monitoring groundwater contamination and delineating source zones at industrial sites: Uncertainty analyses using integral pumping tests. Journal of Contaminant Hydrology, 79, 107-134.

Liedl, R. und Ptak, T. (2003): Modelling of diffusion-limited retardation of contaminants in hydraulically and lithologically non-uniform aquifers. Journal of Contaminant Hydrology, 66(3-4), 239-259.

Peter, A., Liedl, R., Ptak, T., Teutsch, G. (2001): Reactive transport modelling using a control plane based measuring and modelling approach. In: Prospects and Limits of Natural Attenuation at Tar Oil Contaminated Sites. Dechema e.V. Texte, 389-398, Dechema e.V. Frankfurt am Main, ISBN 3-89746-029-7.

Ptak, T. und Teutsch, G. (2000): Development and application of an integral investigation method for the characterization of groundwater contamination. In: Contaminated Soil 2000, Thomas Telford, London, ISBN 0 7277 2954 3, 198-205.

Ptak, T. Bayer-Raich, M., Bauer, S. (2004): Tiefenorientierte integrale Erkundung von Schadstofffrachten und Konzentrationen in großräumig kontaminierten Aquiferen. Grundwasser, 4(9), 235-247.

Ptak, T., Ertel, T., Teutsch, G. (2003): An integral approach for the quantification of subsurface contamination. In: G. J. Annokkée, F. Arendt, O. Uhlmann (Editors), ConSoil 2003, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6943, Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft, 3322-3329, ISSN 0947-8620.

Ptak, T., Schwarz, R., Holder, T., Teutsch, G. (2000a): Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission: II. Numerische Lösung und Anwendung in Eppelheim. Grundwasser 4(5), 176-183.

Schwarz, R. (2002): Grundwasser-Gefährdungsabschätzung durch Emissions- und Immissionsmessungen an Deponien und Altlasten. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA), C66, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Universität Tübingen, 136 pp.

Teutsch, G., Ptak, T., Schwarz, R., Holder, T. (2000): Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission: I. Beschreibung der Grundlagen. Grundwasser 4(5), 170-175.

E5.6 Nicht-Gleichgewichtspassivsammler/Fluxmeter

Nicht-Gleichgewichtspassivsammler zeichnen sich dadurch aus, dass sie während der Sammelphase kein Gleichgewicht mit dem umgebenden Sammelmedium erreichen. Die Aufnahmekapazität muss dementsprechend hoch sein. Die Materialien für solche Sammelsysteme müssen daher mit einer ausreichenden Beladungskapazität und einer entsprechenden „Sicherheitsreserve“ versehen sein. Nicht-Gleichgewichtssammelsysteme arbeiten zeitlich integrierend, d.h. die gesammelte und (ggf. vollständig extrahierbare) Schadstoffmasse entspricht der mittleren Konzentration im Untersuchungszeitraum (Grathwohl und Schiedek, 1997, Gorecki und Namiesnik, 2002):

$$\overline{C} = \frac{m_i}{\dot{V}}$$

Zum anderen findet durch die Verwendung von Sammelphasen mit hohen Verteilungskoeffizienten keine erwähnenswerte Desorption statt. Wichtiges Kriterium für die Ermittlung der mittleren Konzentration im Untersuchungszeitraum ist die sorgfältige Ermittlung der die Grundwassermessstelle passierenden Volumenströme. Dabei sollten mindestens zwei Einbohrlochverfahren parallel zum Einsatz kommen (Börke, 2007) Abbildung 1 zeigt ein im Rahmen des KORA-Förderschwerpunktes, Projekt 2.5, eingesetztes und kommerziell erhältliches System.

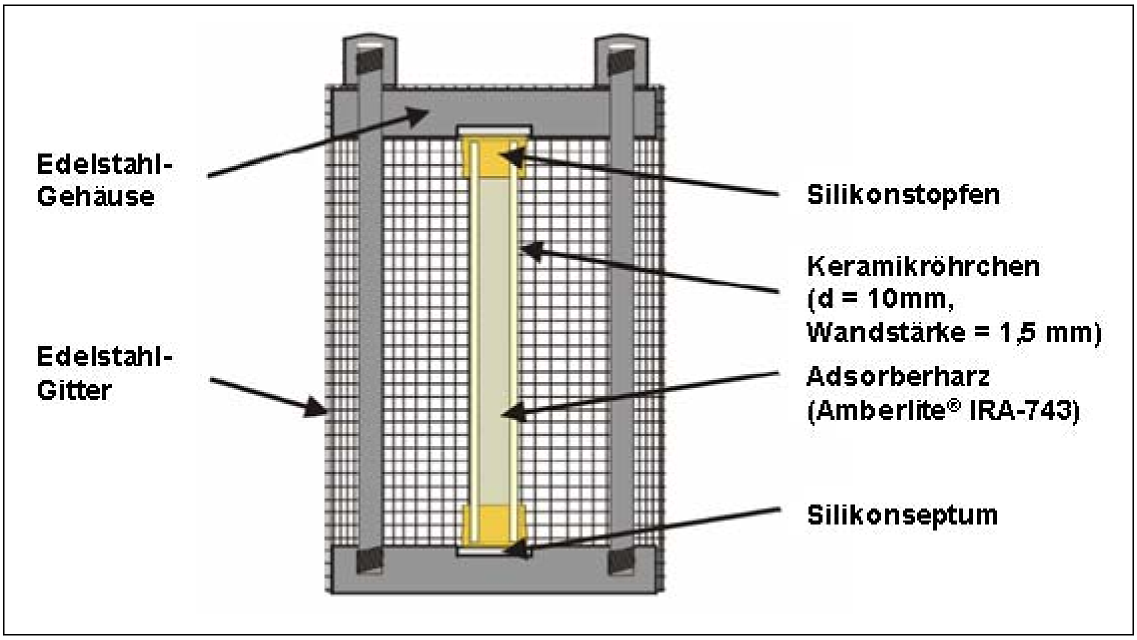


Abbildung 1: Keramik-Dosimeter (Innovative Messtechnik Weiss, Tübingen)

Das Keramik-Dosimeter kann zum Langzeit-Monitoring (mehrere Monate) organischer Schadstoffe im Wasser eingesetzt werden. Ein beidseitig verschlossenes Keramikrohr dient als Behältnis für das Adsorbermaterial und als inerte Membran. Die poröse Keramik wirkt dabei als konstante Materialbarriere, die von den im Kontaktwasser gelösten Substanzen diffusiv durchströmt wird. Die Schadstoffaufnahme wird daher − unabhängig von den außen anliegenden Fließgeschwindigkeiten − nur von den Diffusionseigenschaften der Stoffe durch die Keramik bestimmt. Die Adsorbermaterialien im Innern des Keramikrohrs besitzen sehr hohe Sorptionskapazitäten und können somit ein maximales Konzentrationsgefälle zwischen außen und innen im Untersuchungszeitraum gewährleisten. Aus der sorbierten Stoffmenge und dem Untersuchungszeitraum lässt sich die mittlere Konzentration der Stoffe im

Kontaktwasser berechnen. Das Adsorbermaterial und das Keramikrohr werden wassergesättigt in einen Schutzkäfig aus Edelstahl eingebaut. Durch den Käfig wird sowohl eine direkte Berührung und damit mögliche Verschmutzung oder Beschädigung der Keramik verhindert als auch eine gute Abdichtung der Kappen auf den Rohrenden gewährleistet.

Passive Fluxmeter eröffnen neben der Erfassung eines integralen Messwertes, der mit einer Konzentration verglichen werden kann, auch die Möglichkeit der Bestimmung der Frachten über den Querschnitt der Sammlerfläche und ggf. die Übertragung auf Bilanzebenen. Die gesammelte und über ein entsprechendes Extraktionsverfahren gewonnene Stoffmenge wird in diesem Fall mit dem über die Sammlerfläche in der Expositionszeit geflossenen Volumenstrom multipliziert. Voraussetzung dazu ist die Bestimmung des Volumenstroms im Bohrloch sowie des Filterwiderstandes der Passivsammlereinheit (Börke, 2007). Eine entsprechende Passivsammler-Fluxmetereinheit (Fluxmeter-PSE) mit der Kopplung an verschiedene Einbohrlochverfahren zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit wird in (Börke, 2007) vorgestellt. Abbildung 2 zeigt ein im Rahmen des KORA-Förderschwerpunktes entwickeltes und am Standort Wülknitz getestetes System.

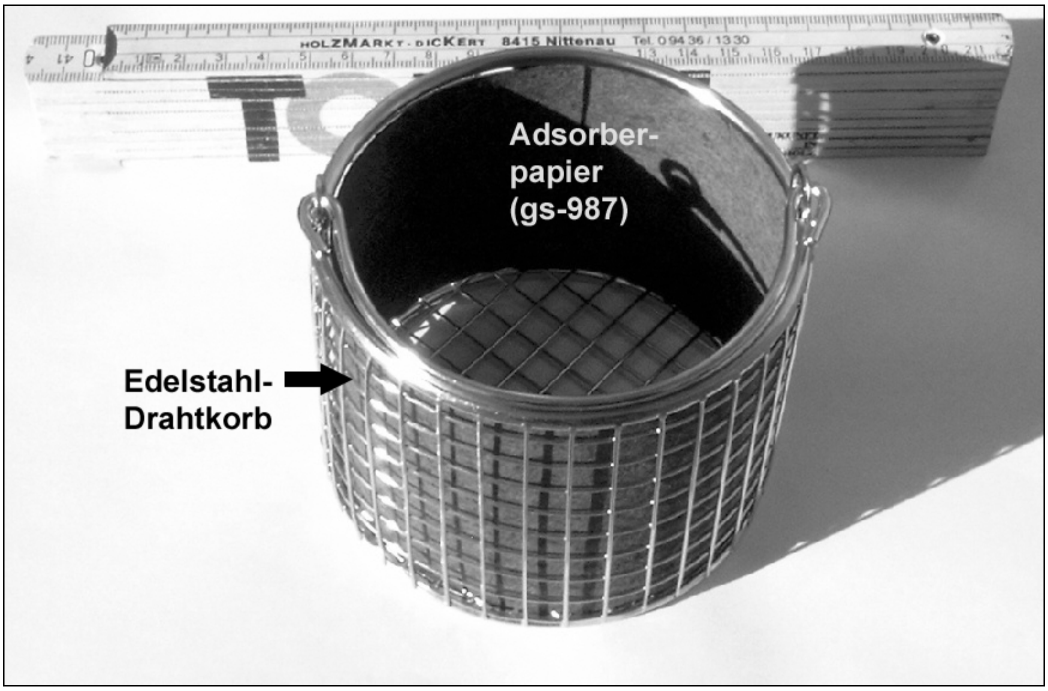


Abbildung 2: Fluxmeter-Passivsammlereinheit (Börke, 2007)

Über diese im Themenverbund KORA durchgeführte Anwendung eines Nicht-Gleichgewichtspassivsammlersystems hinaus gibt es bisher wenig Literatur. Hatfield et al., 2002, stellen eine Fluxmetereinheit vor, bei der auf die Einbohrlochmessung zur Bestimmung der Geschwindigkeit durch Verwendung eines residenten Tracers auf dem Sammlermaterial verzichtet werden kann. In diesem Fall wird dann Richtung und Geschwindigkeit des Grundwassers aus der Tracerverschiebung ermittelt (s. Abbildung 3).

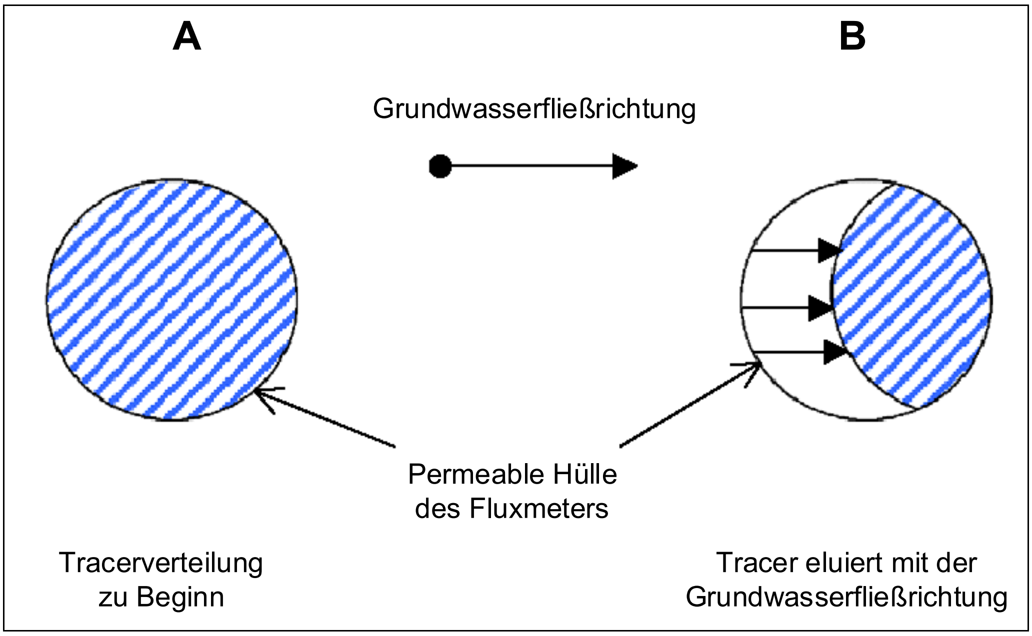


Abbildung 3: Fluxmeter mit residentem Tracer (Hatfield et al., 2002)

Vor- und Nachteile von passiven Sammelsystemen

Die passive Probenahme hat eine Reihe von Vorteilen gegenüber der aktiven Grundwasserprobenahme. Beim Einsatz der passiven Sammler im Gelände sind keine elektrische Energie sowie kein schweres und umfangreiches Gerät nötig. Infolgedessen ist die passive Probenahme sehr gut in abgelegenen Gebieten ohne Infrastruktur anwendbar. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass das Sammeln, der Transport und die Lagerung großer Probenvolumina entfallen. Aufgrund des Wegfallens von Förderschläuchen und Probenahmegefäßen treten keine Sorptionsverluste auf. Im Gegensatz zur aktiven Grundwasserprobenahme können auch Verluste leicht flüchtiger Substanzen minimiert werden, da Saug- bzw. Peristaltikpumpen nicht benötigt werden (Bopp et al., 2004).

Durch die Sorption der Schadstoffe an die Sammelphase wird eine Stabilisierung bewirkt und das Risiko von mikrobiologischen Abbauvorgängen der Substanzen während des Transports und der anschließenden Lagerung minimiert. Viele Substanzen, die im wässrigen Medium als Schadstoffe auftreten, weisen oft sehr niedrige Konzentrationen auf. Durch die Akkumulation der Substanzen in einem zeitintegrierenden Passivsammler werden die in geringeren Konzentrationen vorliegenden Schadstoffe für standardisierte analytische Labormethoden erfassbar (Bopp et al., 2004). Mit einer aktiven Probenahmetechnik würden diese Schadstoffbewegungen unter der Bestimmungsgrenze liegen und damit nicht detektierbar sein (Bopp et al., 2004).

Eine selektive Anreicherung von Schadstoffen im Passivsammler begrenzt störende Matrixeffekte. Solche Effekte treten bei aktiven Stichtagsprobenahmen durch das Vorliegen anderer Wasserinhaltsstoffe bei der Laboranalyse oft auf. Ein weiterer Vorteil bei Passivsammlerproben ist, dass vor der chemischen Analyse eine Filtration zum Entfernen von Partikeln in den Proben nicht notwendig ist, da häufig ein Teil der zu untersuchenden Schadstoffe am Filtermaterial sorbiert und anschließend bei der Laboranalyse nicht erfasst wird. Wird die Sammelphase über eine Membranbarriere angeströmt, werden keine partikelgebundenen, sondern nur gelöste Schadstoffe angereichert (Bopp et al., 2004). Man erhält damit aussagekräftigere Informationen über die leicht bioverfügbaren Schadstoff-Konzentrationen im Wasser gegenüber den Gesamt-Konzentrationen. Damit lassen sich auch toxische Effekte besser abschätzen (Kot et al., 2000).

Bei der passiven Probenahme liegt ein wichtiger Vorteil in der tiefenunabhängigen und profilorientierten Beprobung von Grundwasser. Passivsammler beeinflussen das hydraulische Grundwasserströmungsfeld prinzipiell nicht oder nur kaum. Durch das Vermischen von schadstoffhaltigem und schadstofffreiem Wasser sowie das Verschleppen von Schadstoffen aus anderen Grundwasserhorizonten bei der aktiven Grundwasserbeprobung kann eine Verfälschung einer solchen Probe nicht ausgeschlossen werden. Zusätzlich entfallen die Entsorgungskosten nach der Entnahme von kontaminierten Grundwasser (Bopp et al., 2004).

Durch eine zeitintegrierende, passive Probenahme können zudem Kosten für Personal, Feld- und Laborgeräte, Analytik (z.B. geringerer Arbeits- und Messaufwand wegen Beschränken auf wenige Summenanalysen) und vor allem der Faktor Zeit um ein Vielfaches gegenüber der aktiven Probenahme eingespart werden. Die Summenanalysen mitteln dabei zeitintegriert über den gesamten Untersuchungszeitraum alle vorhandenen Konzentrationsschwankungen. Die zeitintegrierende, passive Probenahme ist beim Langzeit-Monitoring allerdings auch erst effektiv einsetzbar, wenn davor eine konventionelle, aktive Probenahme zur Standortcharakterisierung durchgeführt wurde (Bopp et al., 2004).

Weitere Aspekte für einen effektiven Einsatz solcher Systeme sind:

- Die für den Untersuchungsstandort typischen bzw. beurteilungserheblichen Zielsubstanzen und die ungefähren Konzentrationsbereiche dieser Substanzen müssen bekannt sein. Nur dann können eine exakte Auswahl des Passivsammlertyps und eine Vorberechnung der geplanten Untersuchungszeiträume bzw. Expositionszeiten erfolgen, in welchen die Passivsammler die Schadstoffe zeitintegrierend anreichern sollen.
- Voraussetzung für die Berechnung zeitintegrierender gemittelter Schadstoff-Konzentrationen ist eine lineare, integrative Aufnahme, wobei die Aufnahmekapazität nur bis zur Hälfte ausgenutzt werden sollte (Vrana und Schüürmann, 2002). Die Aufnahmekapazitäten für die meisten zeitintegrierenden Passivsammler sind allerdings so hoch, dass ein Erreichen der nicht-linearen Aufnahmekapazität faktisch ausgeschlossen werden kann. Unter Feldbedingungen validierte Passivsammler, wie z.B. das Keramik-Dosimeter (Grathwohl, 1999, Martin et al., 2003) als auch die lösemittelgefüllten Passivsammler (Södergen, 1990, Johnson, 1991) belegen dies (Bopp et al., 2004).
- Aufwändig zu erhebende Zusatzinformationen sind für rein diffusionslimitierte Passivsammler (z.B. Keramikdosimeter) nicht notwendig, während für Durchfluss- bzw. Permeationssammler (z.B. SPMDs) die Sammelraten der zu untersuchenden Schadstoffsubstanzen bekannt sein müssen (Bopp et al., 2004).
- Externe, natürliche Parameter, wie z.B. die Abhängigkeit von Temperatur und Fließgeschwindigkeit oder Bildung von Biofilmen auf den Sammleroberflächen, stellen ein gravierendes Problem bei der zeitintegrierenden Probenahme dar, weil diese die Sammelraten der Schadstoffsubstanzen im Feld eventuell enorm beeinflussen können. Die Bildung von Biofilmen auf den Oberflächen der passiven Sammler bewirkt zudem den möglichen Abbau von Schadstoffsubstanzen. Daher sind genaues Wissen und exakte Informationen über die kleinregionalen, hydrochemischen sowie hydrodynamischen Randbedingungen durch Voruntersuchungen im Feld notwendig (Bopp et al., 2004).

Teil E: Anhang

Literatur:

Bopp, S., Weiß, H.-J., Schirmer, M., Grathwohl, P., Schirmer, K. (2004): "Passive Probenahme in Grund- und Oberflächenwasser - Ein Überblick." Grundwasser 9.2: 109-118.

Börke, P. (2007): Untersuchungen zur Quantifizierung der Grundwasserimmission von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Dissertation an der Technischen Universität Dresden, Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten, Schriftenreihe des Instituts für Abfallwirtschaft und Altlasten, Band 51

Grathwohl, P. (1999): Dosimeter.- Patentschrift [DE 198 30 413 A1]

Grathwohl, P., Schiedek, T. (1997): Passivsammler zum Langzeitmonitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe.- In: LFU Baden-Würtemberg und UBA Berlin (Hrsg.): Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden – Fachgespräch.- Schriften der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Stuttgart, S. 79-90.

Górecki, T., Namiésnik, J. (2002): Passive sampling, Trends in Analytical Chemistry 21 (4): 276–291.

Hatfield, K., Annable, M. D., Kuhn, S., Rao, P. S. C., Cambell, T. (2002): A New Method for Quantifying Contaminant Flux at Hazardous Waste Sites. Groundwater Quality, IAHS Publication 275, Red Book, Sheffield United Kingdom, 25-32.

Johnson, G. D. (1991): Hexane-filled dialysis bags for monitoring organic contaminants in water, Environmental Science and Technology 25: 1897–1903.

Kot, A., Zabiegala, B., Namiésnik, J. (2000): Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water.- Trends in Analytical Chemistry 19: 446–459.

Martin, H., Patterson, B. M., Davis, G. B., Grathwohl, P. (2003): Field trial of contaminant groundwater monitoring: comparing time-integrating ceramic dosimeters and conventional water sampling, Environmental Science and Technology 37: 1360–1364

Södergren, A. (1990): Monitoring of persistent, lipophilic pollutants in water and sediment by solventfilled dialysis membranes.- Ecotoxicol. Environ. Safety 19: 143–149.

Vrana, B., Schüürmann, G. (2002): Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices in water: Impact of hydrodynamics. Environmental Science and Technology 36: 290–296.

E5.7 Methodenbeschreibung Grundwasserzirkulationsbrunnen (GZB)

Das Grundwasserzirkulationssystem basiert auf dem Einsatz eines mehrfach verfilterten Grundwasserbrunnens (Multilevelbrunnen), in dem die verfilterten Bereiche hydraulisch über Packer getrennt sind. Einzelne Bereiche werden zur Entnahme oder Zugabe von Grundwasser genutzt. Der GZB ist in unterschiedlichster Bauart patentiert (IEG, Reutlingen; Erfinder Bruno Bernhardt). Die einfachste Variante sieht die Entnahme des Grundwassers im unteren Bereich des Brunnens Aquifers und die Zugabe des Grundwassers, nach erfolgter Einmischung der Elektronenakzeptoren (Luftsauerstoff, reiner Sauerstoff, Wasserstoffperoxid), im oberen Bereich des Aquifers vor. Das System kann den hydrogeologischen Standortbedingungen angepasst werden, z.B. Entnahme oben und unten, Zugabe in der Mitte. Durch Betrieb des Grundwasserzirkulationssystems bilden sich „Strömungswalzen" im Aquifer aus. Bei Zugabe von Elektronenakzeptoren in normalen Grundwasserbrunnen (Injektionsbrunnen) ist die Einmischung und gleichmäßige Verteilung im Grundwasser durch die geringe, natürliche transversale Dispersion limitiert. Dies wird durch die Verwendung eines GZB überwunden. Die methodische Vorgehensweise zum Einsatz des GZB sieht folgende Schritte vor:

1. Prüfung der Eignung des Systems entsprechend den geohydraulischen Bedingungen am Standort:
   - Zusammensetzung Grundwasser: Schadstoffe, Eisen- und Mangangehalt. Hohe Eisen- und Mangangehalte können zur Brunnenverockerung führen.
   - Aquifereigenschaften: Durchlässigkeit, Abstandsgeschwindigkeit, Aquifermächtigkeit, Anisotropie. Je besser durchlässig, je geringer die Abstandsgeschwindigkeit, je homogener und je mächtiger der Aquifer, umso geeigneter ist ein GZB.
2. Auslegung des GZB-Betriebs am Standort, aufbauend auf einem einfachen Strömungsmodell (z.B. mit MODFLOW) zur Festlegung der erforderlichen Förderraten und des Wirkungsbereichs des GZB.
3. Installation GZB und Testbetrieb am Standort zum Nachweis der hydraulischen und biologischen Wirksamkeit und zur weitergehenden Parameterbestimmung (Tracertest) für das numerische Modell, z.B. Dispersion, Anisotropie, Abbaureaktionen (MODFLOW & PHREEQUE).
4. Fortschreibung des numerischen Modells zur Auslegung der Anzahl, des Aufbau und der Betriebsdaten der erforderlichen GZB am Standort: Strömung- und Transportmodell. Der Einsatz numerischer Berechnungsverfahren (Reaktionsmodell) ist empfehlenswert, um Laborergebnisse zum biologischen Abbau bereits frühzeitig einfließen lassen zu können.

Vorteilhaft zu beurteilen sind die kontinuierliche, homogene Einmischung von Elektronenakzeptoren (EA), sowohl in flüssiger wie gasförmiger Form und die zu erwartende weiträumige und gleichmäßige Verteilung der EA im Aquifer. Die Zugabe der EA kann nach Erfordernis kontinuierlich oder in Intervallen erfolgen.

Die Nachteile des GZB liegen in einem komplexen Brunnenaufbau und den vergleichsweise hohen Pumpraten zur Erzeugung einer weitreichenden Strömungswalze. Zur Minimierung der Förderaten kann der GZB in Kombination mit „Satelliten-Schluckbrunnen", also einem Brunnen, der innerhalb der Zirkulationsströmung des GZB liegt und über den ein Teilstrom des geförderten Grundwassers eingeleitet wird, eingesetzt werden.

Generell sollte der GZB für anstehende hydraulische Leitfähigkeiten $k_f = 10^{-3} – 10^{-4}$ m/s und einer Aquifermächtigkeit größer 5 m eingesetzt werden. Für kleinere Werte wird die Strömungswalze räumlich sehr begrenzt und der Einsatz des GZB uneffektiv. Der Eisengehalt (Fe^{2+}, Fe^{3+}) sollte kleiner 2 mg/l liegen, um eine Verockerung des Brunnenraums, insbesondere bei Zugabe von Sauerstoff möglichst gering zu halten. Bei höheren Gehalten ist eine entsprechende Enteisenung, z.B. rückspülbare Sandschnellfilter

o.ä. vor Rückführung des Grundwassers nach Zugabe der EA in der Anlagentechnik zu installieren.

Oxidationsprozesse auf der Bodenmatrix können nicht vermieden werden. Vorliegende Betriebserfahrungen deuten bei hohen Eisengehalten im Aquifer auf die Bildung und Fällung von Eisenhydroxid im Aquifer hin. Es gibt Hinweise, dass diese sich bildenden „Fe(III)-Wände“ den biologischen Abbau von Schadstoffen durch eisenreduzierende Bakterien fördern können.

E6 Standardarbeitsanweisungen (Standard operating procedures-SOP)

E6.1 SOP: Analytik von NSO-Heterozyklen und ihrer Metabolite in Grundwasserproben mittels HPLC-DAD (eawag Dübendorf)

1 Material

Folgende Materialien werden benötigt:

- pH-Meter
- SPE-Extraktionseinheit mit PTFE-Schläuchen, -stopfen und Hähnen, Elutionsvorrichtung
- SPE-Kartuschen (Isolute ENV$^+$, 200 mg, 6 ml, Separtis, Grenzach-Wyhlen, Germany)
- 10ml-Spitzbodenvials (graduiert)
- 1l-Schott-Duran-Flaschen mit PTFE-kaschiertem Deckel
- Analysenwaage
- Mikroliterspritzen 10 µl bis 1 ml

2 Chemikalien/ Lösungen

Tabelle 1: Standards zur Analytik von NSO-Heterozyklen und ihrer Metabolite in Grundwasserproben mittels HPLC-DAD

Substanzklasse	Substanzen*		
N-Heterozyklen	Chinolin[1]	2,6-Dimethylchinolin[1]	1-Isochinolinon
	Isochinolin[1]	1-Methylisochinolin[1]	Carbazol
	2-Methylchinolin[1]	3-Methylisochinolin[1]	Acridin
	4-Methylchinolin[1]	4-Methyl-2-chinolinon	9(10H)-Acridinon
	6-Methylchinolin[1]	2-Chinolinon	6(5H)-Phenanthridinon
	2,4-Dimethylchinolin[1]		
S-Heterozyklen	Benzothiophen	Dibenzothiophen	3-Methylbenzothiophen
O-Heterozyklen	Benzofuran	2-Methylbenzofuran	Xanthon
	Dibenzofuran	2,3-Dimethylbenzofuran	2-Methyldibenzofuran
PAK/Homozyklen	Naphthalin	1-Naphthol	2-Hydroxybiphenyl
	1-Methylnaphthalin	2-Naphthol	9-Fluorenol
	2-Methylnaphthalin	Inden	1-Acenaphthenol
	1,3-Dimethylnaphthalin	Indan	2-Naphthoesäure
	Acenaphthen	1-Indanon	1,1´-Binaphthyl
	Fluoren		

1 Die genannten Chinolinverbindungen können mit dieser Methode analysiert werden. Die HPLC-MS-MS-Methode für diese Verbindungen ist jedoch vorzuziehen, da es bei der HPLC-DAD-Methode bei hohen Konzentrationen anderer in diesem Bereich eluierender Verbindungen zu falsch negativen Ergebnissen kommen kann.

* weitere Angaben zu den Substanzen sind in Tabelle 9 (s. Kap. E6.7) aufgeführt

Tabelle 2: Lösungen zur Analytik von NSO-Heterozyklen und ihrer Metabolite in Grundwasserproben mittels HPLC-DAD

Lösung	Hersteller
Aceton	LiChrosolv® für die Flüssigkeitschromatographie, Merck, (1.00020.2500)
Methanol	LiChrosolv® für die Flüssigkeitschromatographie, Merck, (1.06007.2500)
Acetonitril	Ultra Gradient HPLC Grade, J.T. Baker (9017)
Millipore Wasser	Milli-Q purification system, Millipore

Darüber hinaus werden benötigt:

- Aceton: Methanol = Lösungsmittelgemisch (100 ml Aceton und 100 ml Methanol werden in einem 100 ml Messzylinder abgefüllt und anschließend gemischt.)
- Stammlösungen (Einwaage von 40 mg/20 ml (2 g/l) in Methanol)
- interne Stammlösung (Einwaage von 40 mg 1,1´-Binaphthyl in 200 ml in Methanol)
- Kalibrationslösungen (Kalibrierlösungen werden im Bereich von 0,1 mg/l bis 25 mg/l in Aceton/Methanol (50/50; v/v) angesetzt (z.B. 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1, 2, 5, 7, 10 mg/l). Es sollten mindestens 6 Kalibrierstandards eingesetzt werden.)

3 Probenvorbereitung

3.1 Probenlagerung

Die Proben werden vor Ort in 1l-Schott-Duran-Flaschen abgefüllt und mit konz. Salzsäure (5 ml/l) versetzt. Die Flaschen werden mit PTFE-kaschierten Deckeln verschlossen. Bis zur Probenaufbereitung werden die Proben bei +4°C gelagert. Die Proben können über einen Zeitraum von mind. 4 Wochen gelagert werden.

3.2 Probenvorbereitung

1 Liter der bei der Probenahme mittels HCl auf pH ~2 angesäuerten Proben wird mittels Messzylinder abgefüllt und in einen 1l-Erlenmeyerkolben überführt. Das Wasser wird mit 5M NaOH auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Folgend werden 100µl 1,1´-Binaphthyllösung (200 mg/l) hinzu gegeben und gut umgerührt.

3.3 Anreicherung der Grundwasserprobe

Die Anreicherung der Grundwasserprobe erfolgt durch Einsatz der SPE-Kartuschen (Isolute ENV^+). Eine Vorbehandlung der Kartuschen ist nicht notwendig. Unter leichtem Wasserstrahlvakuum wird die Probe auf der Festphase angereichert, wobei die Tropfgeschwindigkeit bei ca. 1 - 2 Tropfen/Sekunde liegen sollte.

Nach erfolgter Anreicherung werden die SPE-Kartuschen mit 10 ml des Aceton/Methanol-Gemisches (50/50; v/v) ohne Vakuum eluiert, wobei nach und nach je 2 ml Lösungsmittelgemisch auf die Kartuschen gegeben werden. Das Eluat wird in graduierten 10 ml - Spitzbodenvials aufgefangen und gut durchmischt.

4 Analytik

4.1 Messverfahren

Tabelle 3: Geräte für die Analytik von NSO-Heterozyklen und ihrer Metabolite in Grundwasserproben mittels HPLC-DAD

Gerätetyp	Materialien/Hersteller	Einstellungen
HPLC	HP1100 Agilent®, Waldbronn, Germany Degasser (G1322A) Pumpe (G1312A) Autosampler (G1313A) Säulenofen (G1316A)	
Detektor	DAD (G1315A)	210 und 254 nm, jedes 2.Spektrum im Bereich von 190 bis 600 nm
Säule	RP-column Synergi™ Hydro-RP C_{18} (250x2 mm I.D., 4 µm particle size, Phenomenex®, Aschaffenburg, Germany)	
Eluenten	A: Phosphatpuffer (10mM, pH 7) B: Acetonitril	
Gradient		s. Tabelle 4
Fluss		0,2 ml/min
Injektionsvolumen		10 µl
Software	HP ChemStation Rev. A09.S03 [1417]	

Tabelle 4: Gradientensteuerung für die Analytik von NSO-Heterozyklen und ihrer Metabolite in Grundwasserproben mittels HPLC-DAD

Zeit [min]	Eluent A (Phosphatpuffer)	Eluent B (Acetonitril)
0	80%	20%
2	80%	20%
4	75%	25%
6	70%	30%
8	65%	35%
10	60%	40%
12	55%	45%
14	50%	50%
20	40%	60%
32	25%	75%
39	0%	100%
54	80%	20%
60	80%	20%

4.2 Auswertung

Die Auswertung erfolgt durch manuelle Integration der Peakflächen bei 210 nm, mit der Ausnahme von Acridin und 9(10H)-Acridinon (Auswertung bei 254 nm). Neben der Retentionszeit wird das UV-Spektrum der Verbindung als Identifizierungsgrundlage herangezogen. Die Zusammenstellung der UV-Spektren ist in Abbildung 1 dargestellt.

4.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenzen liegen je nach Verbindung im Bereich von 0,6 bis 7,2 µg/l.

E6.2 SOP: Analytik von leichtflüchtigen NSO-Heterozyklen und PAK sowie BTEX in Grundwasserproben mittels Headspace-GC-MS (eawag Dübendorf)

1 Material

- 20 ml-Headspace-Vials, IVA-Analysentechnik
- Headspace-Deckel mit einem Septum aus PTFE/Butyl mit integriertem Sprengring, Perkin Elmer
- Mikroliterspritzen 10 µl bis 1 ml
- Ultraschallbad
- Analysenwaage

2 Chemikalien/Lösungen

2.1 Standards

Substanzklasse	Substanzen*		
BTEX	Benzol	Ethylbenzol	o-Xylol
	Toluol	m-Xylol	p-Xylol
PAK/Homozyklen	Naphthalin	1,3-Dimethylnaphthalin	Indan
	1-Methylnaphthalin	Acenaphthen	Inden
	2-Methylnaphthalin	Fluoren	2-Methylinden
N-Heterozyklen	Pyrrol	4-Methylpyridin	2-Methylchinolin
	Pyridin	Indol	4-Methylchinolin
	2-Methylpyridin	Chinolin	2,4-Dimethylchinolin
	3-Methylpyridin		
S-Heterozyklen	Thiophen	Tetrahydrothiophen	5-Methylbenzothiophen
	2-Methylthiophen	Benzothiophen	2,5-Dimethylbenzothiophen
	3-Methylthiophen	2-Methylbenzothiophen	Dibenzothiophen
	2,5-Dimethylthiophen	3-Methylbenzothiophen	
O-Heterozyklen	Furan	2-Methylbenzofuran	Dibenzofuran
	1-Benzo(b)furan	2,3-Dimethylbenzofuran	
Interne Standards	Toluol D8	Furan D4	2,5-Thiophen D2[1]
	Naphthalin D8	Pyridin D5	

1 bei Möglichkeit ist höher deuteriertes Thiophen wie D4-Thiophen (z.B. Ehrensdorfer D-2860) einzusetzen, um Interferenzen durch den internen Standard zu vermeiden.

* weitere Angaben zu den Substanzen sind in Tabelle 9 (s. Kap. E6.7) aufgeführt

2.2 Salze

Substanz	CAS	Reinheit	Hersteller
Kaliumcarbonat	584-08-7	99%	Merck (104928)
Natriumazid	26628-22-8	≥99%	Merck (106688)

2.3 Lösungen

Methanol SupraSolv® für die Gaschromatographie, Merck (1.06011.2500)

2.4 Stammlösungen

Als Stammlösungen werden Lösungen mit Konzentrationen von 20 g/l in Methanol angesetzt. Die Lösungen werden in Headspace-Vials bei +4°C im Dunkeln gelagert.

2.5 Stocklösung

Um zu einer Stocklösung von allen relevanten Verbindungen zu kommen (Konzentration: 0,5 g/l), wird aus jeder der Stammlösungen (20 g/l) der Verbindungen ein Volumen von 250 µl mit einer Hamilton®-Spritze entnommen und schließlich auf ein Endvolumen von 10 ml mit Methanol aufgefüllt. Verdünnungen der Stocklösung für die Kalibrierstandards werden in Methanol angesetzt.

2.6 Interne Stocklösung

Aus den Stammlösungen der isotopenmarkierten Verbindungen wird eine Mischstocklösung mit der Endkonzentration von 100 mg/l in Methanol hergestellt. Im Gemisch enthalten sind Toluol D8, Naphthalin D8, Furan D4, Pyridin D5 und 2,5-Thiophen D2.

2.7 Kalibrationslösungen

10 ml unbelastetes Grundwasser werden in Headspace-Vials mit einer eingewogenen Menge von 12 g Kaliumcarbonat und 0,02 g Natriumazid vorgelegt. Die Kalibrierstandards werden durch Zugabe von 10 µl der Verdünnungen der Stocklösung in Methanol hergestellt. In jede Kalibrierlösung wird interne Stocklösung (10µl) hinzu gegeben. Das hinzugefügte Volumen an Methanol sollte 20 µl nicht überschreiten und in jedem Ansatz gleich sein. Durch kräftiges Schütteln und Ultraschallbehandlung sind die Salze weitestgehend zu lösen.

Die Konzentrationen der Kalibrierlösungen sollten allgemein in einem Bereich zwischen 1 und 100 µg/l liegen (z.B. 1, 25, 50, 75, 100 µg/l), sodass Kalibriergraphen mit guten Korrelationskoeffizienten erhalten werden. Je nach Verbindung können auch höhere Kalibrierpunkte hinzugefügt werden. Die Konzentration des internen Standards ist der in der Probe erwarteten Konzentration anzugleichen.

3 Probenvorbereitung

In die Headspace-Gefäße wird 12,0 g Kaliumcarbonat (K_2CO_3) abgefüllt, sowie 0,02 g Natriumazid (NaN_3).

Vor Ort werden 10 ml Grundwasserprobe in das Headspace-Vial abgefüllt und dieses direkt fest verschlossen. Das Kaliumcarbonat wird folgend durch kräftiges Schütteln weitestgehend gelöst. Die Proben werden bis zur Messung tiefgekühlt bei -20 °C und dunkel gelagert. Vor der Messung werden sie aufgetaut und das nicht gelöste Kaliumcarbonat durch Schütteln und Ultraschallbehandlung suspendiert.

Vor der Probenanalyse wird unter Eiskühlung ein Volumen von 10 µl der internen Standard-Lösung (100 mg/l) mit deuterierten Vergleichssubstanzen mit einer Hamilton®-Mikroliterspritze direkt in die leicht angetaute Probe gegeben. Das Headspace-Vial wird dann anschließend erneut verdeckelt. Je nach erwartetem Konzentrationsbereich ist die Konzentration des internen Standards anzugleichen.

Die Proben sollten möglichst schnell, spätestens aber nach 2 Wochen, analysiert werden, um Verluste auszuschließen.

4 Analytik

4.1 Gerät und Geräteeinstellungen

Headspace Autosampler

Tekmar™ 7000
Probenschleife 1 ml
Druckaufbau im Vial: 100 kPa
Plattentemp.: 85 °C; Plattenequil.: 0,05 min; Probenequil.: 10 min
Mixdauer: 10 min; Mixkraft: 5; Stabilisierungszeit: 60 min
Druckaufbau: 3,00 min; Druckequil.: 0,10 min
Befüllung der Probenschleife: 0,30 min; Equil.: 0,10 min
Injektion: 2,50 min
Temperatur der Probenschleife: 200 °C
Temperatur der Transferline: 190 °C
Injektion pro Vial: 1

Gaschromatograph

HP 6890 Series GC System, Agilent Technologies	
GC-Säule	Rtx®-VGC (Fused Silica): ID 0,32 mm; 1,8 µm df; 60 m; -40 bis 240/260 °C
Temperaturprogramm	Anfangstemperatur: 40 °C (2 min); 1. Heizrate: 5 °C/min auf 155 °C; 2. Heizrate: 4 °C/min auf 250 °C; Ausheizzeit: 15 min
Massenspektrometer	HP MSD 5973; EI, 70 eV
	Temperatur der Ionenquelle 230 °C
	Temperatur des Quadrupol 150 °C
Trägergas	Helium, 5.0; Vordruck: 83 kPa
Auswertung	HP ChemStation G1701 AA Version A.03.00
Massenspektrenbibliothek	*NBS 75K* (Einträge: 75.000)

4.2 Analytische Durchführung

Die Quantifizierung erfolgt über den SIM-Modus, mit den in der folgenden Tabelle (1) aufgeführten Zeitfenstern und Masse/Ladungsverhältnissen (m/z). Eine Identifizierung wird als eindeutig gewertet, wenn sowohl die Retentionszeit des Analyten mit der des Standards übereinstimmt, als auch das Intensitätsverhältnis des Quantifier und Qualifier passend ist.

Die Quantifizierung erfolgt über externe Kalibrierung mit Korrektur der Gerätesensitivität über die internen Standards kann aber auch durch „Multiple Headspace Extraction" (MHE) (mit 5 Extraktionsschritten) erfolgen (Pasler, 2006).

5 Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenzen der Methode liegen je nach Flüchtigkeit der Verbindung im Bereich von 2,4 bis 32 µg/l bei schwerer flüchtigen Verbindungen.

6 Literaturangabe

Pasler, M. (2006): Methodenentwicklung zur Identifizierung und Quantifizierung von leichtflüchtigen Heterozyklen und Homozyklen in teerölkontaminierten Grundwässern mittels Headspace-GC/MS. Diplomarbeit am Institut für Hygiene und Umweltmedizin, RWTH Aachen.

Tabelle 5: Zusammenstellung der Methodenparameter

Verbindung	Retentions-zeit	SIM-Massen	Quanti-fizierungs-fragment	Relative Inten-sitäten	Zeitfenster
	[min]	[m/z]	[m/z]		[min]
Furan	5,9	68 / 39	68	1:1	5:00 - 10:00
Furan D5	5,9	72 / 44	72	5:1	
Benzol	10,4	78 / 51	78	n.b.	10:00 - 14:00
2,5-Thiophen D2	10,8	86 / 59	86	3:1	
Thiophen	10,8	84 / 58	84	n.b.	
Toluol D8	14,3	98 / 70	98	n.b.	14:00 - 16:20
Toluol	14,4	91 / 65	91	n.b.	
2-Methylthiophen	14,7	97 / 45	97	10,5:1	
Pyridin	15,0	79 / 52	79	n.b.	
Pyridin D5	15,0	84 / 56	84	n.b.	
3-Methylthiophen	15,1	97 / 45	97	11:1	
Tetrahydrothiophen	16,9	88 / 60	88	1:1	16:20 - 18:20
Pyrrol	17,0	67 / 39	67	n.b.	
2-Methylpyridin	17,3	93 / 66	93	2:1	
2,5-Dimethylthiophen	18,5	111 / 97	111	2:1	18:20 - 19:20
o-Xylol	19,7	91 / 106	91	2:1	19:20 - 23:40
3-Methylpyridin	20,0	93 / 66	93	n.b.	
4-Methylpyridin	20,1	93 / 66	93	n.b.	
Benzofuran	24,7	118 / 89	118	3:1	23:40 - 25:90
Indan	25,2	117 / 91	117	9,5:1	
Inden	26,2	116 / 89	116	9,5:1	25:90 - 28:00
2-Methylbenzofuran	28,8	131 / 103	131	12:1	28:00 - 30:00
2-Methylinden	30,5	130 / 115	130	1,5:1	30:00 - 31:70
Naphthalin D8	32,1	136 / 108	136	n.b.	31:70 - 34:00
Naphthalin	32,1	128 / 102	128	n.b.	
Benzothiophen	32,5	134 / 89	134	11:1	
2,3-Dimethylbenzofuran	33,0	146 / 131	146	1:1	

Tabelle 5 (Forts): Zusammenstellung der Methodenparameter

Verbindung	Retentions-zeit	SIM-Massen	Quanti-fizierungs-fragment	Relative Inten-sitäten	Zeitfenster
Chinolin	35,1	129 / 102	129	7:1	34:00 - 38:50
2-Methylnaphthalin	36,3	142 / 115	142	4:1	
2-Methylbenzothiophen	36,3	147 / 115	147	3:1	
5-Methylbenzothiophen	36,7	147 / 115	147	3:1	
3-Methylbenzothiophen	36,8	147 / 115	147	3:1	
1-Methylnaphthalin	36,9	142 / 115	142	3:1	
2-Methylchinolin	37,1	143 / 128	143	n.b.	
Indol	39,3	117 / 90	117	3:1	38:50 - 41:00
2,5-Dimethylbenzothiophen	40,0	162 / 147	162	3:1	
4-Methylchinolin	40,3	143 / 115	143	n.b.	
1,3-Dimethylnaphthalin	40,4	156 / 141	156	n.b.	
2,4-Dimethylchinolin	41,8	157 / 142	157	11:1	41:00 - 43:50
Acenaphthen	42,8	154 / 76	154	7:1	
Dibenzofuran	44,2	168 / 139	168	3:1	43:50 - Ende

E6.3 Anleitung zur Analytik von N-Heterocyclen: Chinolinverbindungen in Grundwasserproben mittels HPLC-MS-MS (eawag Dübendorf)

1 Material

- pH-Meter
- SPE-Extraktionseinheit mit PTFE-Schläuchen, -stopfen und Hähnen, Elutionsvorrichtung
- SPE-Kartuschen (Isolute ENV^+, 200 mg, 6 ml, Separtis, Grenzach-Wyhlen, Germany
- 10 ml-Spitzbodenvials (graduiert)
- 1l-Schott-Duran-Flaschen mit PTFE-kaschiertem Deckel
- Analysenwaage
- Mikroliterspritzen 10 µl bis 1 ml

2 Chemikalien

2.1 Standards

Substanzen			
Chinolin	2-Chinolinon	Dihydro-2-chinolinon	2,4-Dimethylchinolin
Isochinolin	1-Isochinolinon	Dihydro-1-isochinolinon	2,6-Dimethylchinolin
1-Methylisochinolin	4-Hydroxychinolin	6-Hydroxy-2-Methylchinolin	Tetrahydrochinolin
3-Methylisochinolin	5-Hydroxychinolin	4-Methyl-2-chinolinon	2,7-Dihydroxy-4-methylchinolin
2-Methylchinolin	6-Hydroxychinolin	6-Methoxychinolin	2,4-Dihydroxy-1-methylchinolin
4-Methylchinolin	7-Hydroxyisochinolin	1-Methyl-2-chinolinon	D_7-Chinolin
6-Methylchinolin	3-Hydroxyisochinolin	2-Methyl-4-hydroxychinolin	

* weitere Angaben zu den Substanzen sind in Tabelle 9 (s. Kap. E6.7) aufgeführt

2.2 Salze

Ammoniumacetat p.a. für MS ; CAS: [631-61-8] ; Reinheit : $\geq$99% ; Hersteller : Fluka (73594)

2.3 Lösungen

Aceton	LiChrosolv® für die Flüssigkeitschromatographie, Merck (1.00020.2500)
Methanol	LiChrosolv® für die Flüssigkeitschromatographie, Merck (1.06007.2500)
Acetonitril	Ultra Gradient HPLC Grade, J.T. Baker (9017)
Millipore Wasser	Milli-Q purification system, Millipore

2.4 Aceton:Methanol-Lösungsmittelgemisch

100 ml Aceton und 100 ml Methanol werden in einem 100 ml Messzylinder abgefüllt und anschließend gemischt.

2.4 Stammlösungen

Einwaage von 0,04 g in 20 ml (Endkonzentration von 2 g/l) in Methanol.

2.5 Interne Stammlösung

D_7-Chinolin (10 mg/l) in Methanol.

2.6 Kalibrationslösungen

Die Kalibrierung erfolgt als externe Kalibration, wobei die Verdünnungen im Bereich von 1 µg/l bis 1 mg/l in Aceton/Methanol (50/50; v/v) angesetzt werden.

3 Probenlagerungen

Die Proben werden vor Ort in 1l-Schott-Duran-Flaschen abgefüllt und mit konz. Salzsäure (5 ml/l) versetzt. Die Flaschen werden mit PTFE-kaschierten Deckeln verschlossen. Bis zur Probenaufbereitung werden die Proben bei +4°C gelagert. Die Proben können über einen Zeitraum von mind. 4 Wochen gelagert werden.

4 Probenvorbereitung

1l der bei der Probenahme mittels HCl auf pH ~2 angesäuerten Proben wird mittels Messzylinder abgefüllt und in einen 1l-Erlenmeyerkolben überführt. Das Wasser wird mit 5M NaOH auf einen pH-Wert von 4 eingestellt.

Anschließend erfolgt die Zugabe von 100 µl D_7-Chinolin-Lösung (10 mg/l), gefolgt von gutem Umrühren.

5 Anreicherung der Grundwasserprobe

Die Anreicherung der Grundwasserprobe erfolgt durch Einsatz der SPE-Kartuschen (Isolute ENV^+). Eine Vorbehandlung der Kartuschen ist nicht notwendig. Unter leichtem Wasserstrahlvakuum wird die Probe auf der Festphase angereichert, wobei die Tropfgeschwindigkeit bei ca. 1 – 2 Tropfen/Sekunde liegen sollte.

Nach erfolgter Anreicherung werden die SPE-Kartuschen mit 10 mL des Aceton/Methanol-Gemisches (50/50; v/v) ohne Vakuum eluiert, wobei nach und nach je 2 mL Lösungsmittelgemisch auf die Kartuschen gegeben werden. Das Eluat wird in graduierten 10 mL-Spitzbodenvials aufgefangen und gut durchmischt.

Um Verunreinigungen auf dem Aufbereitungsweg zu erfassen, wird als Blankkontrolle jeweils eine Kartusche mit Milliporewasser (oder unbelastetes Grundwasser) wie eine Realprobe angereichert und eluiert.

6 Analytik

6.1 Gerät

HPLC	HP1100, Agilent®, Waldbronn, Germany; LC Pumpe (G1312A, DE91604222); LC Autosampler (G1313A, ALS; DE64302429); Säulenofen (G1316A, DE91609943)
Detektor	API 4000, LC MS/MS System, Applied Biosystems MDS SCIEX, Foster City, U.S.A.
Säule	RP-column Synergi™ Hydro-RP C_{18} (250x2 mm I.D., 4 µm particle size, Phenomenex®, Aschaffenburg, Germany)
Eluenten	A: Ammonium Acetat-Puffer (2mM, pH 7) B: Acetonitri

Gradient

Zeit [min]	Eluent A (Ammoniumacetat-Puffer)	Eluent B (Acetonitril)
0	80%	20%
2	80%	20%
22	25%	75%
27	25%	75%
30	0%	100%
34	0%	100%
45	80%	20%
55	80%	20%

Fluss 0,2 ml/min

Injektionsvolumen 10 µl

Software Analyst 1.4

7.2 Analytische Durchführung

7.2.1 MS-Übergänge

Die Ionisierung erfolgt im positiven Modus mittels Elektrospray-Ionisierung. In der Tabelle sind die konkreten Einstellungen sowie die Massenübergänge aufgeführt.

8 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenzen der Chinolinverbindungen liegen im Bereich von 9 - 49 ng/l.

Verbindung	Rt [min]	Precursor-ion	Fragmente			
			quantifier		qualifier	
Chinolin	22.5	130	77	DP: 55 CE: 45	103	DP: 60 CE: 35
Isochinolin	23.7	130	77	DP: 55 CE: 45	103	DP: 60 CE: 35
1-Methylisochinolin	25.5	144	103	DP: 55 CE: 35	-	-
3-Methylisochinolin	26.1	144	115	DP: 55 CE: 45	103	DP: 55 CE: 35
2-Methylchinolin	24.5	144	103	DP: 55 CE: 35	115	DP: 55 CE: 45
4-Methylchinolin	24.8	144	115	DP: 55 CE: 45	103	DP: 55 CE: 35
6-Methylchinolin	25.7	144	115	DP: 55 CE: 45	-	-
2-Chinolinon	13.6	146	128	DP: 50 CE: 30	77	DP: 60 CE: 30
1-Isochinolinon	14.5	146	128	DP: 50 CE: 45	77	DP: 50 CE: 45
4-Hydroxychinolin	5.8	146	77	DP: 50 CE: 45	118	DP: 50 CE: 45
5-Hydroxychinolin	12.4	146	118	DP: 50 CE: 30	-	-
6-Hydroxychinolin	10.8	146	118	DP: 50 CE: 30	128	DP: 60 CE: 30
7-Hydroxyisochinolin	15.2	146	118	DP: 50 CE: 30	-	-
3-Hydroxyisochinolin	9.6	146	128	DP: 60 CE: 30	77	DP: 60 CE: 30
Dihydro-2-chinolinon	16.2	148	106	DP: 55 CE: 35	-	-
Dihydro-1-isochinolinon	12.8	148	105	DP: 36 CE: 25	-	-
6-Hydroxy-2-Methylchinolin	14.0	160	117	DP: 55 CE: 35	115	DP: 60 CE: 30
4-Methyl-2-chinolinon	16.7	160	115	DP: 60 CE: 30	117	DP: 55 CE: 35
6-Methoxychinolin	21.2	160	117	DP: 55 CE: 35	-	-
1-Methyl-2-chinolinon	17.4	160	117	DP: 55 CE: 35	115	DP: 60 CE:30
2-Methyl-4-hydroxychinolin	7.5	160	117	DP: 55 CE: 35	115	DP: 55 CE: 35
2,4-Dimethylchinolin	28.5	158	143	DP: 55 CE: 35	115	DP: 55 CE: 40
2,6-Dimethylchinolin	29.2	158	115	DP: 55 CE: 40	143	DP: 55 CE: 35
1,2,3,4-Tetrahydrochinolin	24.0	134	106	DP: 36 CE: 27	-	-
2,7-Dihydroxy-4-methylchinolin	7.2	176	103	DP: 55 CE: 31	134	DP: 55 CE: 31
2,4-Dihydroxy-1-methylchinolin	4.1	176	134	DP: 55 CE: 31	103	DP: 45 CE: 40
D_7 Chinolin	22.5	137	109	DP: 31 CE: 37	-	-

Rt Retentionszeit
DP Declustering Potential
CE Kollisionsenergie
CXP 10, Ausgangspotenzial Kollisionszelle
EP 10, Eingangspotenzial

E6.4 SOP: Bestimmung von NSO-Heterozyklen mit GC/MS (Universität Tübingen)

1 Anwendungsbereich

Das vorliegende Verfahren beschreibt die quantitative Bestimmung von NSO-Heterozyklen in Wasser.

2 Geräte

2.1 Allgemeine Geräte

Analysenwaage Fehlergrenze 0,01 g; Analysenwaage Fehlergrenze 0,01 mg;
pH-Meter

2.3 Geräte und Material zur Probenaufbereitung

Peristaltik-Pumpe; SPE-Extraktionseinheit;
SPE-Kartuschen Bond Elut PPL 100 mg/3 ml (Varian);
Braunglasflaschen 500 ml mit Teflonsepten

2.4 Geräte zur Analyse

Gaschromatograph	GC 6890N Agilent Technologies mit Split/Splitless-Injektor
Massenspektrometer	MSD 5973 inert Agilent Technologies
Trennsäule	DB-5MS J&W Scientific; Länge: 30 m; I,D.: 0,250 mm; Filmdicke 0,25 µm

3 Reagenzien

3.1 Chemikalien und Gase

Methanol	SupraSolv® für die Gaschromatographie, Merck
Ethylacetat	SupraSolv® für die Gaschromatographie, Merck
Dimethylsulfoxid	für die Gaschromatographie, Merck
HCL	32 % Riedel-de Haën
NaOH	5N Merck
Reinstwasser	Milli-Q von Millipore
Helium	Reinheit 5.0
Stickstoff	Reinheit 5.0

3.2 Referenzsubstanzen

Substanzklasse	Substanzen		
N-Heterozyklen	Acridin	Chinolin	Isochinolin
	9(10H)-Acridinon	2-Methylchinolin	1-Methylisochinolin
	Carbazol	2,4-Dimethylchinolin	6(5H)-Phenanthridinon
O-Heterozyklen	Benzo[b]furan	2,3-Dimethylbenzo[b]furan	Xanthen
	2-Methylbenzo[b]furan	Dibenzofuran	Xanthon
	3,6-Dimethylbenzo[b]furan		
S-Heterozyklen	1-Benzothiophen	3-Methyl-1-benzothiophen	Dibenzothiophen
	2-Methyl-1-benzothiophen	5-Methyl-1-benzothiophen	
Interner Standard	Mirex		

* weitere Angaben zu den Substanzen sind in Tabelle 9 (s. Kap.E6.7) aufgeführt

3.3 Standards

Standardlösungen

Von 6(5H)-Phenanthridinon und Xanthon werden mit Dimethylsulfoxid (DMSO) Stammlösungen in einer Konzentration von 10 mg/ml angesetzt, von 9(10H)-Acridinon in einer Konzentration von 0,5 mg/ml. Von allen anderen Heterozyklen werden mit Aceton Stammlösungen in einer Konzentration von 10 mg/l angesetzt.

Aus den Stammlösungen von 6(5H)-Phenanthridinon, Xanthon und 9(10H)-Acridinon werden Mischungen in einer Konzentration von 0,35 – 0,01 mg/ml in DMSO hergestellt. Aus allen anderen Heterozyklen-Stammlösungen werden Mischungen in einer Konzentration von 0,35 – 0,01 mg/ml in Aceton hergestellt

Kalibrierstandards

Zur Herstellung von Kalibrierstandards werden 350 ml Reinstwasser in 500 ml Braunglasflaschen mit den Heterozyklen-Mischungen dotiert und dann in der gleichen Weise wie Proben aufgearbeitet. Die Konzentrationen der Kalibrierstandards werden den erwarteten Probenkonzentrationen angepasst.

Interne Standardlösung

Als interner Standard wird Mirex in einer Konzentration von 1 mg/ml in Aceton angesetzt.

4 Probenahme, Probenkonservierung und Probenvorbehandlung

Die Wasserproben werden vor Ort in Glasflaschen mit Teflonsepten abgefüllt und im Labor vor der Aufarbeitung auf pH 7 eingestellt. Die kurzfristige Lagerung der Proben im Labor erfolgt im Dunkeln bei 4°C. Wenn die Proben nicht zeitnah aufgearbeitet werden können, werden sie mit 32%-iger HCl auf pH 1-2 angesäuert. Vor dem Aufarbeiten sind die Proben mit einer 5N NaOH-Lsg zu neutralisieren.

5 Durchführung

5.1 Anreicherungsverfahren

Die Anreicherung der Heterozyklen aus Wasserproben erfolgt mit einer SPE-Kartusche. Die eingesetzten SPE-Kartuschen werden mit 4 ml Methanol konditioniert und dann mit 5 ml Reinstwasser gespült. Mit einer Peristaltikpumpe wird ein kontinuierlicher Fluss der Proben durch die SPE-Kartuschen von 3 ml/min eingestellt. Nach der Anreicherung werden die Kartuschen mit Hilfe einer SPE-Extraktionseinheit zuerst getrocknet und dann mit 4 ml Ethylacetat eluiert. Nach Zugabe von 5 µl der internen Standardlösung (Mirex 1 mg/ml) werden die Eluate auf ca. 300 µl eingeengt und anschließend mit GC/MS analysiert.

5.2 GC/MS-Analyse

Allgemeines

Untersuchungen im Abstrom von Teerölschadensfällen zeigten, dass oftmals auch bei gering belasteten Wasserproben eine Vielzahl von Stoffen auftreten, die die Analyse der Heterozyklen stören bzw. erschweren. Die GC/MS-Analysen müssen deshalb unbedingt im scan-Modus durchgeführt werden, um die Massenspektren bei Bedarf zu überprüfen.

GC-Parameter

Temperaturprogramm:	2 min bei 65°C, 5°/min bis 260°, 25°/min bis 310°, 6 min bei 310°; Laufzeit: 49 min

Injektor:	Injektortemperatur:	250°C
	Modus:	Pulsed Splitless 2 min bei 25 psi
	Einspritzvolumen:	1 µl
Säule:	konstanter He-Fluss bei 0,8 ml/min	

MSD-Parameter

MSD-Transferline: 315°C; MS Quad: 150°C; MS Source: 300°C

MS-Aufnahmeparameter

Aufnahmemodus: Scan; solvent delay: 4 min

Tabelle 6: Retentionszeiten sowie Massenfragmente für die Quantifizierung von Heterozyklen

Verbindungen	**Retentions-zeit [min]**	**Massenfragmente [m/z]**	
		Targetionen (zur Quantifizierung)	**Qualifierionen (relative Intensitäten in % des Targetions)**
Benzofuran	5,49	118	89 (35)
2-Methylbenzofuran	8,85	131	132 (66)
1-Benzothiophen	11,34	134	89 (8)
3,6-Dimethylbenzofuran	12,01	145	131 (19)
2,3-Dimethylbenzofuran	12,11	146	131 (97)
Chinolin	12,62	129	102 (23)
Isochinolin	13,26	129	102 (25)
2-Methyl-1-benzothiophen	14,27	147	148 (63)
5-Methyl-1-benzothiophen	14,50	147	148 (78)
2-Methylchinolin	14,58	143	115 (22)
3-Methyl-1-benzothiophen	14,61	147	148 (59)
1-Methylisochinolin	15,42	143	115 (37)
2,4-Dimethylchinolin	18,04	157	156 (23)
Dibenzofuran	19,97	168	139 (31)
Xanthen	23,09	181	182 (47)
Dibenzothiophen	25,34	184	185 (14)
Acridin	26,37	179	178 (25)
Carbazol	27,16	167	166 (22)
Xanthon	27,58	196	168 (43)
6(5H)-Phenanthridinon	34,18	195	167 (25)
9(10H)-Acridinon	36,23	195	167 (28)
Mirex	40,07	272	

Analyse von Feldproben

Von den substituierten Heterozyklen ist nur ein Teil käuflich zu erwerben. Eine zweifelsfreie Identifizierung der in Feldproben auftretenden Isomere ist deshalb nur bedingt möglich. Auch bei Übereinstimmung von Retentionszeit und Massenspektrum kann ein anderes Isomer vorliegen.

Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenzen der analysierten Heterozyklen liegen im Bereich von 0,1 - 0,5 µg/l. Diese sind in Feldproben infolge von Überlagerungen mit anderen Stoffen jedoch nicht immer einzuhalten.

E6.5 SOP: Bestimmung von NSO-Heterozyklen mit GC/MS (TZW Karlsruhe)

1 Anwendungsbereich

Das vorliegende Verfahren beschreibt die quantitative Bestimmung von NSO-Heterozyklen in Wasser.

2 Geräte

2.1 Materialien zur Probenaufbereitung

Braunglasflaschen 50 ml mit Teflonsepten; pH-Messstäbchen

2.2 Geräte zur Analyse

Gaschromatograph GC 6890N Agilent Technologies mit Split/splitless-Injektor
Massenspektrometer MSD 5973 inert Agilent Technologies
Probengeber Agilent
Trennsäule Kapillarsäule MN Optima; Länge: 30 m; I,D.: 0,250 mm; Filmdicke 0,25 µm

3 Reagenzien

3.1 Chemikalien und Gase

MTBE Merck
HCL 32%; Riedel-de Haën
NaOH 5N; Merck
Reinstwasser Milli-Q von Millipore
Helium Reinheit 5.0
Stickstoff Reinheit 5.0

3.2 Referenzsubstanzen

Substanzenklassen	Substanzen*		
N-Heterozyklen	Acridin	6-Methylchinolin	Indol
	Carbazol	2,4-Dimethylchinolin	Isochinolin
	Chinolin		
O-Heterozyklen	Benzofuran	Dibenzofuran	Xanthen
	2-Methylbenzofuran	2,3-Dimethylbenzofuran	2-Methyldibenzofuran
S-Heterozyklen	1-Benzothiophen	Dibenzothiophen	3-Methyl-1-benzothiophen

* weitere Angaben zu den Substanzen sind in Tabelle 9 (s. Kap. E6.7) aufgeführt

3.3 Standards

Standardlösung I: Einzelsubstanz = 1 g/l

In einen 25 mL Messkolben wird etwas Aceton vorgelegt. Es werden jeweils 25 mg der festen Substanzen eingewogen und zugegeben. Anschließend werden jeweils 25 µl der flüssigen Substanzen mittels Spritze zugegeben. Abschließend wird der Kolben mit Aceton bis zur Marke aufgefüllt. Die exakte Konzentration der Einzelsubstanzen wird unter der Berücksichtigung der Reinheit und der Dichte errechnet und dokumentiert. Die Lösung ist im Gefrierschrank aufzubewahren und dann mindestens 1 Jahr haltbar.

Standardlösungen II: Einzelsubstanz= 10 mg/l

In ein 3 ml Vial werden 2970 µl Aceton vorgelegt und 30 µl der Standardlösung I mittels Spritze zugegeben. Die Lösung ist im Gefrierschrank aufzubewahren und dann mindestens 6 Monate haltbar.

Stammlösung der Internen Standards, Einzelsubstanz = 5 g/l

In einen 10 ml Messkolben wird etwas Aceton vorgelegt. Es werden 50 mg des internen Standards Naphthalin D8 zugegeben. Anschließend wird mit Aceton bis zur Marke aufgefüllt. Zur besseren Handhabung wird aus dieser Lösung ein 3 ml Vial befüllt. Die Lösung ist im Gefrierschrank aufzubewahren und dann mindestens 6 Monate haltbar.

Kalibrierlösungen

In eine Reihe von 15 1ml Vails wird 1ml MTBE vorgelegt. Anschließend werden Aliquote der Standardlösungen dotiert (s. Tabelle 2).

4 Probenahme, Probenkonservierung und Probenvorbehandlung

Die Wasserproben werden vor Ort in Glasflaschen mit Teflonsepten abgefüllt und im Labor vor der Aufarbeitung auf pH 7 eingestellt. Die kurzfristige Lagerung der Proben im Labor erfolgt im Dunkeln bei 4°C. Wenn die Proben nicht zeitnah aufgearbeitet werden können, werden sie mit 32%-iger HCl auf pH 1-2 angesäuert. Vor dem Aufarbeiten sind die Proben mit einer 5N NaOH-Lsg zu neutralisieren.

5 Durchführung

5.1 Anreicherungsverfahren

45 ml Probe werden in einen 50 ml-Messkolben überführt und mit 5 ml MTBE (Methyl Tert-Butyl Ether, Organisches Lösungsmittel) überschichtet. Die Schadstoffe werden dann im Überkopfschüttler 20 Minuten extrahiert. 1 ml der Lösungsmittelphase wird in eine 1,5 ml-Rollrandflasche überführt und vor dem gasdichten Verschließen (mit Alukappen und Teflon-kaschierten Septen) mit 1 µl Toluol D6 / Naphthalin D8 als Internem Standard versetzt. Die Mischung wird anschließend auf drei 300 µl Autosampler-Bördel-Flaschen verteilt und diese mit Aluminiumbördelkappen mit Teflon-kaschiertem Septum gasdicht verschlossen. Alle Proben werden bis zur Messung bei -30°C (± 5°C) gelagert.

5.2 GC/MS-Analyse

5.2.1 GC-Parameter

Trägergas	Helium
Trägergasgeschwindigkeit	1,1 ml/min
Injektion (mit KAS)	Split zur Lösungsmittelausblendung
Injektionsvolumen	5 µl
Injektionstemperatur	10°C, 1 min; 12°C/sec auf 300°C; 5 min halten
Ofentemperaturprogamm	40°, 4 min; 40-300°C mit 5°C/min; 300°C 12 min
Detektortemperatur	300°C
Messdauer	68 min

5.2.2 MS-Aufnahmeparameter

Aufnahmemodus: Sim; solvent delay: 10 min

Tabelle 7: Retentionszeiten sowie Massenfragmente für die Quantifizierung von Heterozyklen

Verbindungen	**Retentions-zeit [min]**	**Massenfragmente [m/z]**		
		Targetionen (zur Quanti-fizierung)	**Qualifierionen (relative Intensitäten in % des Targetions)**	
			Q1	**Q2**
Benzofuran	11,91	118	89 (46)	90 (41)
2-Methylbenzofuran	15,49	131	132 (64)	
1-Benzothiophen	17,95	134	89 (10)	
2,3-Dimethylbenzofuran	18,88	131	146 (81)	145 (66)
Chinolin	19,20	129	102 (27)	
Isochinolin	19,80	129	102 (25)	
Indol	20,93	117	90 (46)	89 (33)
6-Methylchinolin	21,26	143	115 (10)	
3-Methyl-1-benzothiophen	22,36	147	148 (61)	
2,4-Dimethylchinolin	24,65	157	115 (23)	42 (14)
Dibenzofuran	26,53	168	139 (33)	169 (13)
2-Methyldibenzofuran	29,23	181	182 (48)	
Xanthen	29,64	181	182 (46)	
Dibenzothiophen	31,80	184	185 (13)	139 (13)
Acridin	32,78	179	178 (24)	
Carbazol	33,56	167	166 (21)	

5.2.6 Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenzen der analysierten Heterozyklen liegen im Bereich von 0,1 µg/l. Diese sind in Feldproben infolge von Überlagerungen mit anderen Stoffen jedoch nicht immer einzuhalten.

E6.6 SOP: Bestimmung von polyzyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), NSO-Heterozyklen und PAK-Derivate in Grundwasserproben mittels GC-MS (Universität Lüneburg)

1 Anwendungsbereich

Das vorliegende Verfahren beschreibt die quantitative Bestimmung von PAK, NSO-Heterozyclen und Metaboliten in Wasser.

2 Geräte

2.1 Allgemeine Geräte

Analysenwaage	Fehlergrenze 0,0001g
Reinstwasseranlage	Ultra Clear UV TM, SG Wasseraufbereitung und Regenerierstation GmbH TOC Gehalt < 2 ppm, Leitfähigkeit < 20 µS/cm

2.2 Geräte und Material zur Probenaufbereitung

2,5 l/1 l Braunglasflaschen;	100 ml Messkolben;
Überkopfschüttler;	15 ml Braunglasfläschchen mit Teflonsepten;
Rotationsverdampfer	

2.3 Geräte zur Analyse

Gaschromatograph	Autosystem XL Perkin Elmer mit Split/ Splitless - Injektor
Massenspektrometer	Turbomass Perkin Elmer
Trennsäule	Optima - DB 5 - MS Macherey Nagel; Länge: 30 m; I.D.: 0.25 mm; Filmdicke: 0.25 µm

3 Reagenzien

3.1 Chemikalien und Gase

Acetonitril	SupraSolv® für die Gaschromatographie, Merck;		
Methylvalerat	zur Synthese, Merck;	HCl	37 % p.A., Merck;
NH_4OH	25 % p.A., Merck;	Reinstwasser	siehe Abschnitt 2.1;
Helium	Reinheit 5.7		

3.2 Referenzsubstanzen

Substanzenklassen	Substanzen*		
16 EPA-PAK	PAH-Mix 9		
Alkylierte PAK	1-Methylnaphthalin	2-Methylnaphthalin	
NSO-Heterozyklen	Indol	Carbazol	Benzo[b]furan
	Chinolin	Acridin	1-Benzothiophen
	2-Methylchinolin	Phenanthridin	Dibenzothiophen
	4-Methylchinolin	Dibenzofuran	Dibenzothiophensulfon
	Isochinolin		
Amino-PAK	1-Aminonaphthalin	1-Aminoanthracen	
CN-PAK	1-Cyanonaphthalin	9-Cyanoanthracen	9-Cyanophenanthren
Nitro-PAK	Nitrobenzol	2-Nitrofluoren	3-Nitrofluoranthen
	1-Nitronaphthalin	9-Nitroanthracen	1-Nitropyrene
	5-Nitroacenaphthen		
Keto-PAK	1-Indanon	6(5H)-Phenanthridinon	Benzanthron
	1,4-Naphthochinon	Anthrachinon	Hydrochinon
	1,2-Acenaphthochinon	9(10H)-Acridinon	Cumarin
	Fluoren-9-on	Xanthon	1,8- Naphthoesäure-anhydrid
	9,10-Phenanthrenchinon		
Hydroxylierte (P)AK	1-Naphthol	9-Fluorenol	2-Hydroxychinolin
	2-Naphthol	9-Phenanthrol	2-Hydroxycarbazol
	1,5-Naphthalindiol	1-Pyrenol	2-Hydroxydibenzofuran
	1-Acenaphthenol	2-Hydroxy-9-fluorenon	2-Hydroxybiphenyl
Interne Standards	Naphthalin D8	Antracen D10	Dibenzo[a,h]antracen D14

* weitere Angaben zu den Substanzen sind in Tabelle 9 (s. Kap. E6.7) aufgeführt

3.3 Standards

Standardlösungen

Die EPA-PAK sind als Stammlösung (PAH-Mix 9) mit einer Konzentration von 10 µg/ml bei der Fa. Ehrenstorfer zu erwerben.

Von allen anderen Verbindungen wird eine Stammlösung in Acetonitril mit einer Konzentration von 1 mg/ml angesetzt. Die einzelnen Komponenten werden anschließend so zusammengemischt, dass eine Konzentration von 10 µg/ml für jede Verbindung resultiert.

Der vollständige Mischstandard wird dann durch Mischen des PAH-Mix 9 und der Mischung der anderen Komponenten im gewünschten Konzentrationsbereich erhalten.

Kalibrierstandards

Zur Herstellung der Kalibrierstandards werden 100 ml Reinstwasser in 100 ml Messkolben mit dem Mischstandard dotiert und auf die gleiche Weise wie die Proben aufgearbeitet. Die Konzentration des Kalibrierstandards wird dem zu erwarteten Konzentrationsbereich angepasst.

Teil E: Anhang

Interne Standardlösung

Die internen Standards werden in einer Konzentration von 10 µg/ml in Acetonitril angesetzt.

4 Probenahme, Probenkonservierung und Probenvorbehandlung

Die Grundwasserproben wurden vor Ort in Braunglasflaschen abgefüllt. Die Proben werden zur Fixierung mit Salzsäure auf pH 1-2 angesäuert und bis zur Aufbereitung bei 4°C im Dunkeln gelagert.

5 Durchführung

5.1 Extraktion und Anreicherung

Die Anreicherung der PAK, Heterozyklen und PAK-Derivate erfolgt mittels einer flüssig - flüssig - Extraktion. Die Extraktion wird in drei Stufen, bei pH 2, pH7 und pH 10 durchgeführt. Zunächst wird die Probe zur Absättigung mit 1 ml Methylvalerat versetzt und 20 min über Kopf geschüttelt. Danach erfolgt die Extraktion mit 2 ml des Esters in den einzelnen pH - Stufen. Der pH-Wert wird entsprechend durch Zugabe von Salzsäure oder Ammoniakwasser eingestellt. Nach jeder Extraktionsstufe wird die organische Phase abgenommen. Am Ende liegt ein Volumen von 6 ml Extrakt vor. Die Extraktionsausbeuten liegen für diese Methode im Bereich von 84 - 102 %. Nach Zugabe der internen Standards wird 1 ml des Extraktes auf ca. 100 µl eingeengt (Anreicherungsfaktor der Methode: 166) und anschließend mit GC/MS analysiert.

Der verbleibende Extrakt dient als Rückstellprobe. Eine höhere Anreicherung ist bei Verwendung des gesamten Extraktvolumens zu erreichen.

Weiterführende Informationen zu analytischen Details sind der im Rahmen des KORA Teilprojektes TV 2.6 angefertigten Dissertation von D. Meyer (2006) zu entnehmen.

Literatur

Meyer, D. (2006): Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten polyzyclischer aromatischer Verbindungen an teerkontaminierten Standorten. Dissertation, Universität Lüneburg.

5.2 GC/MS - Analyse

Allgemeines

Auch in gering belasteten Grundwasserproben Teeröl-kontaminierter Standorte können eine Vielzahl von Substanzen auftreten, die die quantitative Analyse durch Störungen/ Überlagerungen erschweren. Um falsch-positive Ergebnisse zu vermeiden sollen zusätzlich Messungen im scan-Modus durchgeführt werden um eine eindeutige Identifizierung sicherzustellen. Die Quantifizierung der Proben erfolgt im SIM-Modus.

GC-Parameter

Temperaturprogramm:	5 min bei 70 °C, mit 5 °C/min bis 300 °C, 5 min 300 °C Laufzeit: 54 min
Injektor:	180 °C
Trägergasstrom:	Helium konstant bei 1 ml/min

MS-Parameter

Transferline:	250 °C
Source:	180°C
Elektronenenergie:	70 eV (EI)

MS-Aufnahmeparameter

Aufnahmemodus: SIM; solvent delay: 6 min

Tabelle 8: Retentionszeiten sowie Massenfragmente für die Quantifizierung

Verbindungen	Retentionszeiten [min]	Massenfragmente [m/z]	
		Targetionen (zur Quantifizierung)	Qualifierionen
Benzo[b]furan	6,26	118	90
Nitrobenzol	8,55	123	77
Naphthalin D8	11,21	**136**	
Naphthalin	11,29	128	102
1-Benzothiophen	11,50	134	89
Chinolin	12,67	129	102
Isochinolin	13,27	129	102
1-Indanon	13,80	132	104
Hydrochinon	13,68	110	
Indol	14,23	117	89
2-Methylnaphthalin	14,33	142	115
2-Methylchinolin	14,63	143	115
1-Methylnaphthalin	14,77	142	115
4-Methylchinolin	16,44	143	115
1,4-Naphthochinon	17,19	158	130
Cumarin	17,89	146	118
Acenaphthylen	18,29	152	76
Acenaphthen	19,17	154	153
1-Cyanonaphthalin	19,35	153	126
1-Naphthol	19,79	144	115
2-Hydroxybiphenyl	19,88	170	141
Dibenzofuran	19,94	168	139
2-Naphthol	19,97	144	115
1-Aminonaphthalin	20,26	143	115
Fluoren	21,51	166	165
1-Nitronaphthalin	21,93	173	127
1-Acenaphthenol	23,37	170	152
2-Hydroxychinolin	23,65	145	117
Fluoren-9-on	24,91	180	152
9-Fluorenol	24,95	182	152
Dibenzothiophen	25,24	184	139
Antracen D10	25,95	188	
Phenanthren	25,82	178	152
Anthracen	26,02	178	152
Acridin	26,22	179	151
Phenanthridin	26,67	179	151
1,5-Naphthalindiol	26,70	160	131

Tabelle 8 (Forts.): Retentionszeiten sowie Massenfragmente für die Quantifizierung

Verbindungen	**Retentionszeiten [min]**	**Massenfragmente [m/z]**	
		Targetionen (zur Quantifizierung)	**Qualifierionen**
Carbazol	26,94	167	139
2-Hydroxydibenzofuran	27,42	184	128
Xanthon	27,46	196	168
1,2-Acenaphthenchinon	27,55	182	154
Anthrachinon	29,57	208	180
5-Nitroacenaphthen	30,36	199	152
1,8- Naphthoesäureanhydrid	30,69	198	154
Fluoranthen	31,33	202	101
9-Cyanoanthracen	31,90	203	176
9-Cyanophenanthren	32,03	203	176
2-Hydroxy-9-fluorenon	32,06	196	139
2-Nitrofluoren	32,17	211	165
Pyren	32,27	202	101
Dibenzothiophensulfon	32,32	216	187
9-Phenanthrol	32,47	194	165
9-Nitroanthracen	32,73	223	176
2-Hydroxycarbazol	33,33	183	154
1-Aminoanthracen	33,42	193	165
9,10-Phenanthrenchinon	33,57	208	180
6(5H)-Phenanthridinon	34,31	195	167
9(10H)-Acridinon	36,54	195	167
Benzo[a]anthracen	37,94	228	114
Chrysen	38,09	228	114
1-Pyrenol	38,46	218	189
Benzanthron	38,62	230	202
3-Nitrofluoranthen	39,45	247	200
1-Nitropyren	40,28	247	200
Benzo[b]fluoranthen	42,65	252	126
Benzo[k]fluoranthen	42,75	252	126
Benzo[a]pyren	43,87	252	126
Indeno[1,2,3-cd]pyren	47,99	276	138
Dibenz[a,h]antracen D14	48,02	292	
Dibenzo[a,h]anthracen	48,13	278	139
Benzo[ghi]perylen	48,80	276	138

Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenzen der analysierten Verbindungen für die angegebene Methode liegen im Bereich von 0,2 – 3 µg/l für 1 ml Extrakt. Wird das gesamte Extraktvolumen von 6 ml verwendet, dann sinkt die Bestimmungsgrenze um den Faktor 6 auf 0,04 – 0,5 µg/l.

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die einzelnen Verbindungen sind dem Abschlussbericht des TV2.6 zu entnehmen.

E6.7 Referenzsubstanzen für Anhang 6.1 – 6.6

Tabelle 9: Referenzsubstanzen für Anhang 6.1 bis 6.6

Substanz	CAS	Reinheit [%]	Hersteller/Bezugsquelle
BTEX			
Benzol	71-43-2		HC BTEX mix, 2 g/l in Methanol, Supelco (47993)
Toluol	108-88-3		
o-Xylol	95-47-6		
Ethylbenzol	100-41-4		
p-Xylol	106-42-3		
m-Xylol	108-38-3		
16 EPA-PAK			
PAH-Mix 9		≥ 99	Ehrenstorfer
N-Heterozyklen			
1-Isochinolinon	491-30-5	≥ 99	Fluka (55433)
1-Methyl-2-chinolinon	606-43-9	99	Lancaster (9410)
1-Methylisochinolin	1721-93-3	97	Aldrich (264938)
2,4-Dihydroxy-1-methylchinolin	1677-46-9	98	Aldrich (168696)
2,4-Dimethylchinolin	1198-37-4	97	Aldrich (D184403)
2,6-Dimethylchinolin	877-43-0	98	Aldrich (144029)
2,7-Dihydroxy-4-methylchinolin	20513-71-7	≥ 97	Fluka (55627)
2-Chinolinon	95-31-4	99	Fluka (270873)
2-Hydroxycarbazol	86-79-3	> 97	Aldrich
2-Hydroxychinolin	59-31-4	> 98	Aldrich
2-Methyl-4-hydroxychinolin	607-67-0	98,5	Aldrich (H43806)
2-Methylchinolin	91-63-4	> 95 ≥ 98	Aldrich Merck (8.05805)
3-Hydroxyisochinolin	7651-81-2	99	Aldrich (368954)
3-Methylisochinolin1	1125-80-0	98	Aldrich (129895)
4-Hydroxychinolin	611-36-9	98	Aldrich (H58005)
4-Methyl-2-chinolinon	607-66-9	97	Aldrich (H43601)
4-Methylchinolin	491-35-0	> 99	Aldrich (158283)
5-Hydroxychinolin	578-67-6	99	Aldrich (128791)
6-Hydroxy-2-Methylchinolin	613-21-8	98	Alfa Aesar (A18846)
6-Hydroxychinolin	580-16-5	95	Aldrich (304484)
6-Methoxychinolin	5263-87-6	98	Aldrich (183067)
6-Methylchinolin	91-62-3	98 ≥ 98	Aldrich (108928) Merck
7-Hydroxyisochinolin	7651-83-4	97	Alfa Aesar (L17067)
Acridin	260-94-6	> 97 > 98	Aldrich Merck
9(10H)-Acridinon	578-95-0	> 99	Aldrich
6(5H)-Phenanthridinon	1015-89-0	> 99 97	Aldrich AlfaAesar (B25187)

Tabelle 9 (Forts.): Referenzsubstanzen für Anhang 6.1 bis 6.6

Substanz	CAS	Reinheit [%]	Hersteller/Bezugsquelle
N-Heterozyklen			
Carbazol	86-74-8	96 98 > 95	Aldrich (C310-3) Fluka (21790) Merck
Chinolin	91-22-5	> 98 > 96	Aldrich (241571) Merck
D7-Chinolin	34071-94-8	98,6	Ehrensdorfer (MD-1450)
Dihydro-1-isochinolinon	1196-38-9	> 98	Pharm Lab (50-0056)
Dihydro-2-chinolinon	553-03-7	98	Aldrich (415936)
Indol	120-72-9	99 > 99	Aldrich (13408) Merck
Isochinolin	119-65-3	> 97	Aldrich (I-2,820-8) Fluka (58740)
Phenanthridin	229-87-8	> 99	Aldrich
Tetrahydrochinolin	635-46-1	98	Aldrich (T15504)
Pyrrol	109-97-7	98%	Aldrich (131709)
Pyridin	110-86-1	99,5%	Merck (109728)
2-Methylpyridin	109-06-8	>98%	Merck (809722)
3-Methylpyridin	108-99-6	>98%	Merck (807048)
4-Methylpyridin	108-89-4	>98%	Merck (807049)
S-Heterozyklen			
1-Benzothiophen	95-15-8	99 ≥ 98	Aldrich (35,779-0) Merck (8.41538)
2,5-Dimethylbenzothiophen	16587-48-7	99,9	Chiron (0954,10)
2,5-Dimethylthiophen	638-02-8	98,5	Aldrich (D188603)
2-Methyl-1-benzothiophen	1195-14-8	98 99,4	Aldrich (46,745-6) Chiron (0946,9)
2-Methylthiophen	554-14-3	≥ 98	Aldrich (M84208)
3-Methyl-1-benzothiophen	1455-18-1	98 94,9	AlfaAesar (A15772) Chiron (0947,9)
3-Methylthiophen	616-44-4	98	Fluka (69370)
5-Methyl-1-benzothiophen	14315-14-1	98 99,5	AlfaAesar (A12666) Chiron (0356,9)
Dibenzothiophen	132-65-0	98 > 99 > 98	Aldrich (D32202) Aldrich (34,783-3) Merck
Dibenzothiophensulfon	1016-05-3	> 97	Aldrich
Tetrahydrothiophen	110-01-0	99	Aldrich (T15601)
Thiophen	110-02-1	≥ 99	Merck (8.08157)

Tabelle 9 (Forts.): Referenzsubstanzen für Anhang 6.1 bis 6.6

Substanz	CAS	Reinheit [%]	Hersteller/Bezugsquelle
O-Heterozyklen			
2-Methyldibenzofuran	7320-51-6	98,2	Chiron (1102,13)
2,3-Dimethylbenzofuran	3782-00-1	97 ≥ 95	Aldrich (457019) Fluka
2-Hydroxydibenzofuran	86-77-1	> 98	Aldrich
2-Methylbenzofuran	4265-25-2	96 ≥ 95	Aldrich (224340) Fluka
3,6-Dimethylbenzo[b]furan	24410-50-2		
Benzo[b]furan	271-89-6	99 ≥ 99 > 99	Aldrich (B800-2) Fluka (28165) Merck
Cumarin	91-64-5	> 99	Merck
Dibenzofuran	132-64-9	> 99 ≥ 99	Aldrich (23,637-3) Merck (8.20408)
Furan	110-00-9	99	Fluka (47990)
Xanthen	92-83-1	99	Aldrich (X20-1)
Xanthon	90-47-1	99 97 > 97	Acros Organics (14097) Aldrich (X60-0) Fluka
Weitere Verbindungen			
1,1´-Binaphthyl	604-53-5	99	Promochem (U-RAH-012)
1,2-Acenaphthochinon	82-86-0	> 97	Merck
1,3-Dimethylnaphthalin	575-41-7	96	Aldrich (D170208)
1,4-Naphthochinon	130-15-4	> 97	Merck
1,5-Naphthalindiol	83-56-7	> 98	Merck
1,8-Naphthalindicarbon-säureanhydrid	81-84-5	> 98	Fluka
1-Acenaphthenol	6306-07-6	> 99	Aldrich (A406)
1-Aminoanthracen	610-49-1	≥ 90	Aldrich
1-Aminonaphthalin	134-32-7	> 99	Merck
1-Cyanonaphthalin	86-53-3	> 98	Aldrich
1-Indanon	83-33-0	> 99	Aldrich (I2304)
1-Methylnaphthalin	90-12-0	95 > 96	Aldrich (M56808) Merck
1-Naphthol	90-15-3	99 > 99	Aldrich (N1000) Merck
1-Nitronaphthalin	86-57-7	> 99	Merck
1-Nitropyren	5522-43-0	> 99	Promochem
1-Pyrenol	5315-79-7	> 98	Aldrich
2-Hydroxy-9-fluorenon	6949-73-1	> 80	Aldrich
2-Hydroxybiphenyl	90-43-7	> 98	Fluka (54890) Aldrich
2-Methylinden	2177-47-1	98	Aldrich (449431)
2-Methylnaphthalin	91-57-6	97 > 95	Aldrich (M57006) Merck
2-Naphthoesäure	93-09-4	98	Aldrich (180246)
2-Naphthol	135-19-3	> 99	Merck (1.06234)

Tabelle 9 (Forts.): Referenzsubstanzen für Anhang 6.1 bis 6.6

Substanz	CAS	Reinheit [%]	Hersteller/Bezugsquelle
Weitere Verbindungen			
2-Nitrofluoren	607-57-8	> 98	Aldrich
3-Nitrofluoranthen	892-21-7	> 90	Aldrich
5-Nitroacenaphthen	602-87-9	> 85	Aldrich
9,10-Phenanthrenchinon	84-11-7	≥ 99	Aldrich
9-Cyanoanthracen	1210-12-4	> 97	Aldrich
9-Cyanophenanthren	2510-55-6	> 97	Aldrich
9-Fluorenol	1689-64-1	> 98	Aldrich (H31204)
9-Nitroanthracen	602-60-8	> 97	Aldrich
9-Phenanthrol	484-17-3	> 78	Aldrich
Acenaphthen	83-32-9	99	Sigma (215376)
Anthrachinon	84-65-1	> 98	Merck
Benzanthron	82-05-3	> 90	Aldrich
Fluoren	86-73-7	≥ 99	Fluka (46880)
Fluoren-9-on	486-25-9	> 99	Merck
Hydrochinon	123-31-9	> 99	Merck
Indan	496-11-7	95	Aldrich (I1804)
Inden	95-13-6	≥ 99	Aldrich (193828)
Naphthalin	91-20-3	99	Merck (8.20846)
Nitrobenzol	98-95-3	> 99	Aldrich
Interne Standards			
2,5-Thiophen D2	2041-41-1	99	Ehrensdorfer (D-2859)
Antracen D10	1719-06-8	99,5	Ehrenstorfer
Dibenzo[a,h]antracen D14	N/A	99,5	Ehrenstorfer
Furan D4	6142-90-1	99,3	Ehrensdorfer (C13965010)
Mirex	2385-85-5	99	Ehrenstorfer (C15270000)
Naphthalin D8	1146-65-2	99 99,5	Aldrich (176044) Ehrenstorfer
Pyridin D5	7291-22-7	99,8	Ehrensdorfer (16646100)
Toluol D8	2037-26-5	100	Aldrich (233382)

ISBN 978-3-934253-50-6